This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06906504 7

3-VOR

Technisch-Chem.

Technisch-Chemisches Jahrbuch

1891—1892.

Ein Bericht

über die

Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie

vom April 1891 bis April 1892.

Herausgegeben

von

Dr. Rudolf Biedermann.

Vierzehnter Jahrgang.

Mit 236 in den Text gedruckten Illustrationen.

Berlin.

Carl Heymanns Verlag.

1893.

TECHNISCH
3-VOA
≠ LEA

32655

ASTOR LIBRARY
MAY
1895
NEW YORK

Verlags-Archiv 1983.

INHALTS-VERZEICHNIS.

		Seite
Verzeichnis der Abkürzungen		IX
I. Alkalimetalle, Magnesium und Aluminium		1
II. Gold und Silber		6
III. Kupfer	Von	14
IV. Blei	Dr. Friedheim	20
V. Zink	in Berlin.	22
VI. Zinn		26
VII. Nickel und Kobalt, Mangan, Chrom, Platin		27
VIII. Eisen. Von C. Blauel in Düsseldorf		29
A. Allgemeines		29
B. Analytisches		33
C. Technisches		35
1. Darstellung des Roheisens		35
2. Erzeugung des schmiedbaren Eisens		40
3. Verarbeitung des Eisens		45
IX. Chlor, Salzsäure		60
X. Schwefelsäure		62
XI. Wasserstoff, Sauerstoff, Ozon, Kohlensäure, Salpetersäure		72
XII. Soda	Von Dr. R.	79
1. Kochsalz	Biedermann	79
2. Soda		81
XIII. Kalisalze		92
XIV. Ammoniak		97
XV. Alkalische Erden		98
XVI. Glas. Von Dr. Friedheim in Berlin		101
1. Allgemeines		101
2. Formgebung		102
3. Verzierung		107
XVII. Thonwaaren. Von Dr. Friedheim in Berlin		109
1. Rohmaterial, Vorbereitung desselben		109
2. Porcellan, Steingut, Fayence, Töpfergeschirr		112
3. Ziegel		117

Seite

XVIII. Cement. Von Professor Hauenschild in Berlin 123
XIX. Künstliche Steine. Von Dr. Friedheim in Berlin 133
XX. Explosivstoffe. Von Dr. Böckmann in Saaralben 135
1. Schwarzpulver und schwarzpulverähnliche Mischungen . 135
2. Nitrocellulose 136
Anhang: Celluloid und celluloidähnliche Massen . . . 139
3. Rauchschwaches Schiesspulver 140
4. Nitroglycerinsprengstoffe 142
5. Neue Apparate der Sprengstofftechnik u. neue Sprengstoffe 143
6. Waffen und Sprengtechnik 145
7. Prüfung und Chemie der Sprengstoffe 150
Anhang: Zündhölzer 155
XXI. Leuchtstoffe. Von Dr. Böckmann in Saaralben 156
1. Petroleum 156
2. Steinkohlengas 163
3. Carburirtes Gas 175
4. Wassergas 176
5. Oelgas und Gas aus Petroleum-Kohlenwasserstoffen . . 178
6. Gasbrenner, Lampen und Apparate zum Reguliren, Zünden und Löschen von Gasflammen, Gasmaschinen 179
7. Paraffin und Erdwachs 180
8. Intensives Licht 181
9. Photometrie 181
XXII. Heizstoffe. Von Dr. Biedermann 182
1. Holzkohle, Torf, Braunkohle 182
2. Steinkohle und Coks 185
3. Flüssige Brennstoffe und Heizgase 187
4. Feuerungsanlagen 191
XXIII. Zucker. Von Dr. Böckmann in Saaralben 196
1. Allgemeines 196
2. Rübenbau und Rübenernte 197
3. Aufbewahrung der Rüben 200
4. Saftgewinnung 201
5. Saftreinigung (Scheidung und Saturation) 207
6. Filtration und Filterpressen 212
7. Verdampf- und Kochapparate 213
8. Herstellung und Verarbeitung von Rohzucker und raffinirtem Zucker 217
9. Die Melasse und die Zuckergewinnung aus derselben . . 223
10. Reinigung der Abwässer 224
11. Untersuchungsmethoden 225
12. Allgemeines über Chemie der Rüben und des Rübenzuckers 232
Anhang: Rohrzucker aus anderen Pflanzen 234

Seite

XXIV. Stärke und Dextrin. Von Dr. Rich. Jos. Meyer in Berlin . 237
A. Stärke 237
1. Apparate und Verfahren der Stärkefabrikation . . . 237
2. Rückstände der Stärkefabrikation 237
B. Stärkezucker und Dextrin 239
XXV. Wein. Von Dr. Rich. Jos. Meyer in Berlin 241
1. Die Rebe 241
2. Most 245
3. Wein 247
XXVI. Bier. Von Dr. Rich. Jos. Meyer in Berlin 254
1. Rohmaterialien und Allgemeines 254
2. Mälzen und Darren 255
3. Brauen und Kühlen 260
4. Bacterien, Hefe und Gärung 267
5. Kellerwesen 271
6. Untersuchung der Rohmaterialien und des Bieres . . . 272
XXVII. Spiritus. Von Dr. Rich. Jos. Meyer in Berlin 279
1. Rohmaterialien und Allgemeines 279
2. Maischen und Kühlen 280
3. Hefe und Gärung 282
4. Destillation und Reinigung des Spiritus 286
5. Untersuchung des Spiritus und der Rohmaterialien . . 290
6. Rückstände der Spiritusfabrikation 292
7. Presshefefabrikation 293
XXVIII. Fette, Seifen etc. Von Dr. Biedermann 298
1. Fette und fette Oele 298
2. Fettsäuren, Seife, Glycerin 300
3. Harze, Firnisse, Kautschuk 308
4. Schmiermittel 312
XXIX. Wasser. Von Dr. Proskauer in Berlin 316
1. Atmosphärisches Wasser 316
2. Tellurische Wässer 316
3. Wasserversorgung. — Reinigung des Wassers für häusliche und gewerbliche Zwecke 319
4. Flussverunreinigung. Abwässer 323
5. Künstliche Mineralwässer 326
6. Beurteilung und Untersuchung des Wassers 327
7. Eis- und Kälteerzeugung 329
XXX. Nahrungsmittel. Von Dr. Proskauer in Berlin 334
1. Milch 334
2. Sterilisirte Milch, Conserviren und Milchpräparate . . . 340
3. Butter 344
4. Käse 349

		Seite
	5. Fleisch. Fleischpräparate. Peptone und Pepsine	350
	6. Tierische und vegetabilische Fette für Speisezwecke	355
	7. Getreide, Mehl, Backwaaren u. dgl.	357
	8. Honig. Fruchtsäfte. Conditorwaren	362
	9. Spirituosen	363
	10. Essig	365
	11. Thee	365
	12. Kaffee	367
	13. Cacao und Chokolade	369
	14. Gewürze	370
	15. Sonstige pflanzliche Nahrungsmittel	372
	16. Conserven, Conservirung, Zubereitung von Nahrungsmitteln	373
XXXI.	Düngemittel, Abfälle, Desinfection. Von Reg.-Rat Dr. Sachse in Berlin	376
XXXII.	Gerbstoffe. Von Dr. Biedermann	388
XXXIII.	Organische Säuren. Von Professor Dr. Will in Berlin	392
XXXIV.	Alkaloide. Von Professor Dr. Will in Berlin	398
	1. Sauerstofffreie Alkaloide	398
	2. Sauerstoffhaltige Alkaloide	401
	3. Sonstige Alkaloide u. dgl	404
XXXV.	Farbstoffe	406
	A. Anorganische Farbstoffe. Von Dr. Friedheim in Berlin	406
	B. Pflanzen und Tierfarbstoffe	408
	C. Künstliche organische Farbstoffe	410
	1. Zwischenproducte (Von Dr. Biedermann)	410
	2. Di- und Triphenylmethanfarbstoffe (Von Dr. Biedermann)	434
	3. Azofarbstoffe (Von Dr. Biedermann)	444
	4. Induline, Azine, Primulinfarbstoffe (Von Dr. Biedermann)	463
	5. Alizarin und Indigo (Von Dr. Biedermann)	476
XXXVI.	Gespinnstfasern, Färberei u. Druckerei. Von Dr. Biedermann	484
	1. Gespinnstfasern	484
	2. Bleichen und Appretur	488
	3. Färben, Drucken und Beizen	492
XXXVII.	Papier. Von Dr. Biedermann	500
	1. Holzschliff	500
	2. Zellstoff	501
	3. Holländer und Papiermaschinen	505
	4. Papiererzeugnisse	507
XXXVIII.	Photographie. Von Reg.-Rat Dr. Beer in Berlin	509
XXXIX.	Leim und andere Klebmittel. Von Dr. Biedermann	521
XL.	Apparate. Von Dr. Biedermann	522
	1. Trockenvorrichtungen	522

Seite

2. Centrifugen 524
3. Destillation und Condensation 526
4. Extraction und Filtration 527
5. Luftpumpen und Gasdruckmesser 530
6. Thermometer 531
7. Galvanische Elemente u. dgl. 534
8. Waagen und Messvorrichtungen 538
9. Verschiedene Apparate 541

XLI. Bücherschau 543
1. Physik 543
2. Chemie 547
3. Chemische Technologie 554
4. Mineralogie, Geologie, Bergbau 563

Namen-Register 565
Sachregister 586
Patent-Register 597

Berichtigungen.

S. 47 Z. 7 v. u.	statt:	soll R.	ist zu	lesen:	soll nach R.
S. 48 Z. 19 v. o.	„	THOMPON	„	„	„	THOMPSON.
S. 51 Z. 23 v. u.	„	59050	„	„	„	59052.
S. 64 Z. 10 v. o.	„	61022	„	„	„	61062.
S. 254 Z. 8 v. u.	„	Das PIEFKE'sche Sandfilter arbeitet	„	„	„	Nach PIEFKE arbeiten Sandfilter.
S. 257 Z. 6 v. o.	„	Dennoch	„	„	„	Demnach.
S. 261 Z. 6 v. o.	„	Rimning	„	„	„	Running.
S. 261 Z. 11 v. u	„	5 g u. 2 g	„	„	„	5 kg u. 2 kg.
S. 267 Z. 19 v. u.	„	*furnigatus*	„	„	„	*fumigatus.*
S. 269 Z. 17 v. u.		Rahmhautbildung	„	„	„	Kahmhautbildung.

VERZEICHNIS

der

im Technisch-chemischen Jahrbuch häufiger erwähnten Zeitschriften und deren Abkürzungen.

Allg. Weinz.	Allgemeine Weinzeitung.
Amer. Bierbr.	Der amerikanische Bierbrauer.
Am. Ch. J.	American Chemical Journal.
Ann.	Liebig's Annalen der Chemie.
Ann. chim. phys.	Annales de chimie et de physique.
Analyst.	The Analyst.
Ann. Chim. Farmacol.	Annali di Chimica Farmacologica.
Ann. ind.	Annales industrielles.
Ann. min.	Annales des mines.
Arb. Kais. Ges.	Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt.
Arch. Hyg.	Archiv für Hygiene.
Arch. Pharm.	Archiv der Pharmacie.
Bayr. Ind. Gew. Bl.	Bayrisches Industrie- und Gewerbeblatt.
Ber.	Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
Ber. Chem. Ind. Oesterr.	Berichte der österreichischen Gesellschaft zur Förderung der chemischen Industrie.
Bg. u. H. Z.	Berg- und Hüttenmännische Zeitung.
Bot. CBl.	Botanisches Centralblatt.
Brenn. Z.	Brennerei-Zeitung.
Brew. J.	The Brewer's Journal.
Bull. Mulh.	Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse.
Bull. soc. ch.	Bulletin de la Société chimique de Paris.
CBl. Agric. Ch.	Biedermann's Centralblatt für Agriculturchemie.
CBl. allg. Ges.	Centralblatt f. allgemeine Gesundheitspflege.
CBl. Bact.	Centralblatt für Bacteriologie.
Chem. CBl.	Chemisches Centralblatt.
Chem. Ind.	Die Chemische Industrie.
Chem. N.	Chemical News.
Chem. techn. C. Anz.	Chemisch-technischer Centralanzeiger.
Chem. u. Techn. Z.	Allgemeine Chemiker- u. Techniker-Zeitung.
Chem. Z.	Chemiker-Zeitung.
Corps gras.	Les corps gras industriels.
C. r.	Comptes-rendus de l'Académie des sciences.
Dingl.	Dingler's Polytechnisches Journal.
D. landw. Pr.	Deutsche landwirtschaftliche Presse.
D. Med. Z.	Deutsche Medicinalzeitung.
D. med. Wochenschr.	Deutsche medicinische Wochenschrift.
D. T. u. Z. Z.	Deutsche Töpfer- und Zieglerzeitung.
D. Viertelj. Schr. öff. Ges.-Pfl.	Deutsche Vierteljahresschrift für öffentliche Gesundheitspflege.
D. Zuckerind.	Die deutsche Zuckerindustrie.
Drog. Z.	Droguisten-Zeitung.
Eng.	Engineering.
Eng. a. Min. J.	Engineering and Mining Journal.
Eulenberg's Viertelj.-Schr.	Eulenberg's Vierteljahresschrift für gerichtliche Medicin u. öffentliches Sanitätswesen.
Färb. Z.	Lehne's Färberzeitung.
Gaz. chim.	Gazzetta chimica italiana.
Gerber.	Der Gerber.
Gerberztg.	Deutsche Gerberzeitung.
Ges.-Ing.	Gesundheits-Ingenieur (Rohrleger).
Gesundh.	Gesundheit.
Glas. Ann.	Glaser's Annalen für Gewerbe und Bauwesen.
Glückauf.	Glückauf, Berg- und Hüttenmännische Zeitung.
Ind. Bl.	Industrie-Blätter.
Iron.	Iron.
Ir. A.	The Iron Age.
Jahrb. f. B. u. H. W.	Jahrbuch für Berg- u. Hüttenwesen Sachsens.
J. chem. soc.	Journal of the Chemical Society.
J. d'agric.	Journal de l'agriculture.
J. d'agr. prat.	Journal d'agriculture pratique.
J. Gasbel.	Journal für Gasbeleuchtung.
J. Gasbel. u. Wasservers.	Journal für Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung.
J. Pharm. Chim.	Journal de Pharmacie et de Chimie.
J. pr. Ch.	Journal für praktische Chemie.

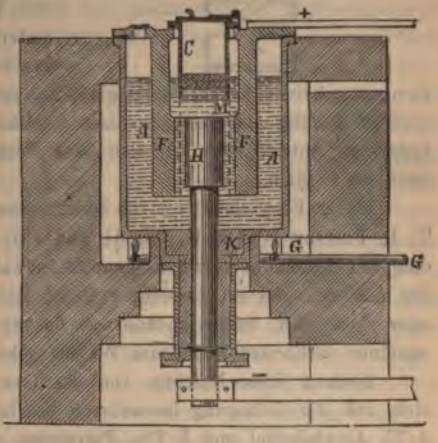
Jern. Kont. Ann.	Jern Kontorets Annaler.
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry.
Landw. Jahrb.	Landwirtschaftliche Jahrbücher.
Landw. Vers. Stat.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen.
Milchz.	Milchzeitung.
Mitt. techn. Gew. Mus.	Mitteilungen des (Oesterr.) technologischen Gewerbemuseums.
Molk. Z.	Molkerei-Zeitung.
Monatsh. Ch.	Monatshefte für Chemie.
Monit. vinic.	Le moniteur vinicole.
N. Z. Rübenz.	Scheibler's neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie.
Oel- u. F. Ind.	Oel- und Fett-Industrie.
Oe. Z.	Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen.
Oest. Z. Zuckerind.	Oesterreichische Zeitschrift für Zuckerindustrie.
Pap. Z.	Papierzeitung.
Pharm. Centr.	Pharmaceutische Centralhalle.
Pharm. J.	Pharmaceutical Journal and Transactions.
Pharm. Rundsch.	Pharmaceutische Rundschau.
Pharm. Z.	Pharmaceutische Zeitung.
Pharm. Z. Russ.	Pharmaceutische Zeitung für Russland.
Phot. Corr.	Photographische Correspondenz.
Phot. Mitt.	Photographische Mitteilungen.
Pol. Notizbl.	Polytechnisches Notizblatt.
Rep. an. Ch.	Repertorium der analytischen Chemie.
Rev. Hyg.	Revue d'Hygiène.
Rev. industr.	Revue industrielle.
Rev. intern. fals. denr. alim.	Revue internationale scientifique et populaire des falsifications des denrées alimentaires.
Rev. univ.	Revue universelle des mines, par de Cuyper.
Riv. vit. ed enol. it.	Rivista di viticoltura ed enologica italiana.
Schillings J. f. Gasbel.	Schilling's Journal für Gasbeleuchtung.
Schweiz. W. Pharm.	Schweizerische Wochenschrift für Pharmacie.
Seiffabr.	Der Seifenfabrikant.
Sill. Am. J.	Silliman's American Journal of Science and Arts.
Sprechs.	Der Sprechsaal.
St. u. E.	Stahl und Eisen.
Sucr. ind.	Sucrerie indigène.
Thonind. Z.	Thonindustrie-Zeitung.
Trans. Am. Inst. Min. Eng.	Transactions of the American Institute of Mining Engineers.
Verh. V. f. Gew.	Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen.
Viertelj. Fortschr. Nahrm. Ch.	Vierteljahresschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie der Nahrungsmittel.
Vigne amér.	La vigne Américaine.
Vigne franç.	La vigne Française.
W. f. Pharm.	Wochenschrift für Pharmacie.
Weinbau.	Weinbau u. Weinhandel.
Weinl.	Die Weinlaube.
Wied. Ann.	Wiedemann's Annalen der Physik u. Chemie.
Wien. landw. Z.	Wiener landwirtschaftliche Zeitung.
Wochenschr. f. Br.	Wochenschrift für Brauer.
Z. anal. Ch.	Zeitschrift für analytische Chemie.
Z. angew. Ch.	Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. Bg. H. u. S. W.	Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preussischen Staate.
Z. Biol.	Zeitschrift für Biologie.
Z. f. ges. Brauw	Zeitschrift für das gesamte Brauwesen.
Z. Instr.	Zeitschrift für Instrumentenkunde.
Z. landw. Gew.	Zeitschrift für das landwirtschaftliche Gewerbe.
Z. Mineralw. Fabr.	Zeitschrift für Mineralwasser-Fabrikation.
Z. Nahrungsm. Hyg.	Zeitschrift für Nahrungsmittelchemie und Hygiene.
Z. phys. Chem.	Zeitschrift für physiologische Chemie.
Z. physik. Ch.	Zeitschrift für physikalische Chemie.
Z. Spir.	Zeitschrift für Spiritusindustrie.
Z. V. dt. Ing.	Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure.
Z. Zuckerind.	Zeitschrift des Vereins für die Zuckerrüben-Industrie des Deutschen Reichs (Stammer).
D. P.	Deutsches Reichspatent.
Engl. P.	Englisches Patent.
Ver. St. P. u. s. w.	Vereinigte Staaten Patent u. s. w.

Die Titel weniger oft citirter Zeitschriften sind ganz ausgedruckt oder haben unzweideutige Abkürzungen erhalten.

I. Alkalimetalle, Magnesium und Aluminium.

1. Kalium und Natrium. Nach H. Y. Castner (D. P. 58121) erhält man bei der Herstellung der beiden Alkalimetalle durch Elektrolyse der Aetzalkalien nur dann lohnende Ausbeuten, wenn die Temperatur des Elektrolytes nicht über 20° des Schmelzpunkts des angewendeten Aetzalkalis steigt; z. B. bei der Behandlung von Aetznatron, vom Schmelzpunkt 310° unter 330° erhalten wird. Die Schmelze befindet sich in dem eisernen, durch Brenner *G* geheizten Behälter *A*, mit Elektroden *F* und *H*. Zur Aufnahme des elektrolytisch abgeschiedenen Alkalimetalls dient der in die Schmelze eingehängte, unten offene Behälter *C*. Die beiden Elektroden *F* und *H* sind durch einen, an dem unteren Rand des Gefässes *C* befestigten Mantel *M* aus eiserner Drahtgaze von einander getrennt.

Fig. 1.

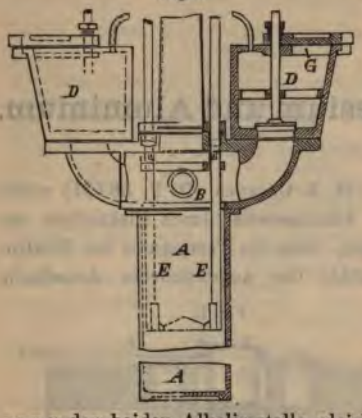


Auch L. Grabau will (D. P. 56230) durch Herabsetzung der Schmelztemperatur bei der Elektrolyse feuerflüssigen Kochsalzes die Bildung des durch H. Rose und Bunsen bekannt gewordenen Natriumsubchlorids, welches sich in der Schmelze verteilt und sich teils an der Oberfläche der Schmelze oxydirt, teils durch das am positiven Pol frei werdende Chlor wieder in Chlornatrium zurückverwandelt, vermeiden und dadurch bessere Ausbeuten an Alkalimetall erzielen. Erreicht wird dies durch Zugabe von Chlorkalium einerseits und Chlorcalcium, Chlorbarium oder Chlorstrontium andererseits. Ein solches Dreisalzgemisch schmilzt schon unter Dunkelrotglut und soll bei der Elektrolyse 95 Proc. der dem Faraday'schen Gesetz entsprechenden Metallmenge gegen sonst nur 50 Proc. ergeben.

Bei dem von M. A. Brogowski angegebenen Apparate (Fig. 2) zur Gewinnung von Natrium aus Soda wird diese zunächst im Flammofen vorgeschmolzen, um sodann mit Kohle in einem geheizten Cylinder *A* mittelst eines

Rührwerkes *E* bis zur vollständigen Zerlegung zusammengemischt zu werden. Die mit Oeffnungen und Verschlusseinrichtungen versehenen Füller *GD* gestatten in Verbindung mit dem Schacht *B* ein Nachfüllen des Cylinders *A* ohne Unterbrechung des Processes. Ein Kohlenoxydreservoir verhindert das Eindringen der Luft in den Behälter *A*, wodurch jeder Verlust an Metall vermieden werden soll. (D. P. 59240.)

Fig. 2.



Warren empfiehlt (Chem. N. **64,** 239) bei dem gewöhnlichen Verfahren der Natriumfabrikation aus Soda und Kohle ein Gemisch von weinsteinsaurem Kali und Natron als Ausgangsmaterial anzuwenden. Die sich hieraus bei der Reduction bildende Legirung der beiden Alkalimetalle gleicht äusserlich dem Natrium, ist aber viel leichter flüchtig als dieses, so dass die Dämpfe vollständig aus den Destillirapparaten entweichen. Ob sich dies Verfahren in die Praxis übertragen lässt, ist fraglich.

Ueber Explosionen von Natriumflaschen äussern sich A. Merry und T. L. Phipson (Chem. N. **65,** 61 und 75); ersterer führt solche auf Verdampfen des Steinöls, welches zur Aufbewahrung dient, zurück; letzterer ist der Ansicht, dass ev. dasselbe von der Reinigung her Säure enthalten habe oder dass sich durch andauernde desoxydirende Wirkung des Metalls auf unreines verharztes Petroleum Wasser gebildet habe.

Notizen über Natrium von M. Rosenfeld (Ber. **24,** 1658) beziehen sich auf die Reinigung incrustirten Natriums mittelst eines Gemisches von 1 Tl. Amylalkohol und 3 Tln. Petroleum, die Darstellung von Natriumamalgam und der von Hallock dargestellten bei 6° schmelzenden Legirung aus gleichen Teilen Kalium und Natrium.

Eine bronzefarbene an der Luft unbeständige Legirung von Zinn und Natrium Na^2Sn erhielt H. Bailey (Chem. N. **65,** 18) durch directes Zusammenschmelzen der Componenten.

2. Aluminium. Cl. Winkler behandelt in einem Vortrage die geschichtliche Entwickelung der Fabrikation der Leichtmetalle (Ber. chem. Ind. Oesterr. **14,** 7). Dagger (J. Soc. chem. Ind. 1891, 432) bespricht Herstellung und Eigenschaften des Aluminiums, Richards (Journ. Frankl. Inst. 1891, 139) ausserdem die geschichtliche Entwickelung, und Minet beschreibt (C. r. **112,** 231 und 1215) sein in St. Michel praktisch ausgeübtes Verfahren.

Der oben erwähnte Apparat von Brogowski kann auch zur Gewinnung von Aluminium aus Kryolith benutzt werden: das im Flammofen geschmolzene Material wird in *A* gebracht und dort von Natriumdämpfen durchzogen.

Die Darstellung des Aluminiums mittelst Natriums ist auch Gegenstand des Engl. P. 859 von White: Es soll durch Eindampfen einer Lösung von Thonerde in Flusssäure oder durch Glühen von Aluminiumsulfat mit Flussspat und darauf folgendes Auslaugen hergestelltes Aluminiumfluorid reducirt werden. Die Great Western Aluminium Smelting and Refining Comp. beabsichtigt, die Fluoraluminiumverbindungen im geschmolzenen Zustande auf ein Bad von gleichfalls geschmolzenem reinem Aluminium abzulassen. Darauf soll dann Reduction derselben durch eine Verbindung von Silicium oder Bor mit Schwefel oder Stickstoff oder mit Wasserstoff oder einem Kohlenwasserstoff bewirkt werden. (D. P. 57369.)

Auch Zink wird wiederum zur Herstellung des Aluminiums empfohlen: Nach A. W. van Oldruitenborgh (D. P. 57807) sollen behufs Reduction mittelst des flüssigen Metalles Thonerdeverbindungen zunächst geglüht, sodann, um sie zusammenzubacken, mit Alkali- oder Erdalkalisulfaten oder -Carbonaten gebrannt und in ein Bad von geschmolzenem Zink eingerührt werden. Aus der erhaltenen Zinkaluminiumlegirung ist durch Destillation des Zinkes Aluminium darstellbar. Silicium, Mangan und Eisen, welche dem Aluminium in der Regel beigemengt sind, will Erfinder zwischen 800 und 2000° oxydiren, während das Aluminium unverändert bleiben soll.

Bei dem von A. Grätzel von Grätz (D. P. 58600) angegebenen elektrolytischen Verfahren zur Gewinnung von Leichtmetallen wird eine aus dem Oxyd des zu gewinnenden Metalles, der Halogenverbindung eines elektropositiveren Metalles und dem Oxyd des letzteren bestehende Schmelze verwendet. So enthält dieselbe zur Gewinnung von Aluminium Al^2O^3, $CaCl^2$ und CaO, und der Gang der Elektrolyse ist derart, dass zunächst Zersetzung des Chlorcalciums erfolgt, an der positiven Elektrode primär Chlor entwickelt und an der negativen Elektrode primär Calcium ausgeschieden wird, welches letztere nun unter der Einwirkung des elektrischen Stromes das Aluminiumoxyd zu Aluminium reduciren soll, während das an der positiven Elektrode primär ausgeschiedene Chlor in statu nascendi auf das zugesetzte Calciumoxyd wirkt und unter Bildung von Chlorcalcium dessen Sauerstoff freimacht.

W. Diehl verwendet zur Herstellung eines elektrolytischen Bades die mit einem Alkalichlorid eingeschmolzenen Aluminium-Alkalifluoride. Neben Aluminium wird an der Anode Chlor frei, während Alkalifluorid in die Schmelze eingeht. Dieses Alkalifluorid schmilzt man mit einer zur Umsetzung in Aluminiumfluorid geeigneten Menge entwässerten Thonerdealauns unter Zusatz von entwässertem Natriumsulfat ein, wobei in diesem Falle stets ein Doppelfluorid von constanter Zusammensetzung erhalten wird:

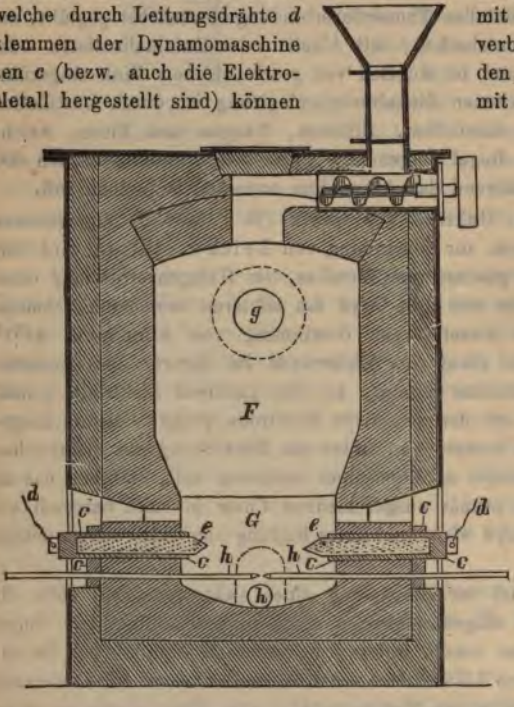
$$7\,NaFl + Al^2K^2(SO^4)^4 = Al^2Fl^6,\ NaFl + K^2SO^4 + 3\,Na^2SO^4.$$

Durch Auswaschen mit Wasser entfernt man die Sulfate. Das Doppelfluorid wird mit Alkalichlorid eingeschmolzen und von neuem zur Elektrolyse benutzt. (D. P. 59447.)

Derselbe Erfinder will (D. P. 59406) Aluminium aus seinen Legirungen dadurch gewinnen, dass zunächst zweckmässig auf elektrolytischem Wege eine Legirung von Eisen und Aluminium, welche mehr als 70 Proc. Aluminium enthält, hergestellt wird. Die letztere wird dann durch Erhitzen in Aluminium und eine an Aluminium ärmere Legirung oder durch Schwefel in Schwefeleisen und Aluminium zerlegt. Die weniger als 70 Proc. Aluminium enthaltende Legirung wird als Kathode für die elektrolytische Abscheidung des Aluminiums benutzt.

Ein elektrischer Schmelzofen der Electric Construction Corporation hat die folgende Einrichtung (Fig. 3): In den Schmelzraum *G* ragen von beiden Seiten her die Elektroden *ee*, die als Kohlencylinder angenommen und in metallenen Hülsen *cc* befestigt sind, welche durch Leitungsdrähte *d* mit den betreffenden Polklemmen der Dynamomaschine verbunden sind. Die Hülsen *c* (bezw. auch die Elektroden, wenn dieselben aus Metall hergestellt sind) können mit einer inneren Wasserkühlung versehen werden. Zum Anfeuern, bezw. zur Vermittelung der Herstellung des Stromkreises dienen dünne Kohlen- oder Metallstangen *hh*. Dieselben können durch besondere Löcher in den Hülsen *c* mit elektrisch verbundenen Leitern *C* oder durch centrale Canäle in den eigentlichen Elektroden *e* entweder nur von einer Seite her bis an die gegenüberliegende Elektrode heran, oder bis zum gegenseitigen Zusammentreffen von beiden Ofenseiten her in den Schmelzraum geschoben werden. Entwickelte Gase und Dämpfe ziehen im oberen Schachtteil *F* durch *g* ab, und die Schlacke wird bei *h* abgelassen (D. P. 55700.)

Fig. 3.



Ein von Rietz & Herold angegebenes Verfahren zur Herstellung von Aluminium und Magnesium und von Legirungen dieser Metalle besteht darin, dass man die Lösung der Aluminium- bezw. Magnesiumverbindung mit einer organischen Säure versetzt oder letztere als Lösungsmittel verwendet, worauf

der Lösung Stärkemehl oder Gummi zugesetzt und so lange gekocht wird, bis letzteres in Zucker übergegangen ist. Die so erhaltene stärkezuckerhaltige saure Aluminiumlösung wird sodann mit Erdalkalien neutralisirt und der Elektrolyse in bekannter Weise unterworfen. Zur Herstellung von Aluminium- und Magnesiumlegirungen mit Gold, Silber, Kupfer mischt man die alkalifreie zuckerhaltige Aluminium- oder Magnesiumlösung mit einer Gold-, Silber- oder Kupfercyanürlösung und scheidet die Legirung unter Vermittelung von Anoden des betreffenden Legirungsmetalles elektrolytisch ab. (D. P. 58136).

Nach J. W. Langley (Ver. St. P. 451404) kann Aluminium mit elektronegativen Metallen, die nur schwer aus ihren Verbindungen reducirt werden können, dadurch legirt werden, dass das Gemenge in kieselsäurefreien Gefässen unter Anwendung eines Fluoridbades geschmolzen wird.

Zur Herstellung von Legirungen des Aluminiums mit Eisen und Stahl wird nach Pearson und Pratt thonhaltiges Eisenerz mit den gebräuchlichen Flussmitteln unter Zusatz von Flussspat im Hoch- oder Cupolofen verschmolzen (Engl. P. 18048, 1889). Eine Legirung von Aluminium und bis 10 Proc. Titan und eine solche aus beiden und Chrom gewinnt J. W. Langley (Ver. St. P. 451405 und 451406).

Zum Löten von Aluminium bringen Page und Anderson (Ver. St. P. 452800) Quecksilber auf die zu vereinigenden Flächen und tragen dann das Lot auf.

Die vermehrte Production des Aluminiums hat naturgemäs dazu geführt, dessen Anwendungsgebiet zu vergrössern, wobei in erster Linie dessen geringes Gewicht die Anwendung zu transportabeln Gebrauchsgegenständen zu ermöglichen scheint. Doch lauten die Aeusserungen über die Verwendbarkeit des Metalls verschieden: Nach Lübbert und Roscher (Pharm. Centr. 12, 545) verbietet sich dessen Anwendung zu Conservebüchsen, da siedendes Wasser stark angreift und auch organische Säuren bei Gegenwart von Kochsalz und basische Substanzen lösend wirken. Da organische 1proc. Säuren, Wein, Kaffee und Theeaufgüsse ebenso wirken, ist auch nach den Genannten die Einführung von Feldflaschen aus Aluminium nicht durchführbar, ein Urteil, welchem von G. Lunge und Schmid (Z. angew. Ch. 1892, 7) widersprochen wird. Letztere halten diese Anwendung für gänzlich unbedenklich und werden in ihrer Auffassung durch Cl. Winkler, ibid. S. 69, unterstützt.

Ueber die chemische Untersuchung des Aluminiums und seiner Legirungen bringt F. Regelsberger ausführliche Mitteilungen (Z. angew. Ch. 1891, 360, 442 und 473). C. Friedheim.

II. Gold und Silber.

A. Allgemeines und Analytisches. Natürliches Silber findet sich nach Jannettaz (Chem. Z. Rep. 1891, 421) neben Carbonaten und Dioptas auf der Mindoulygrube am Congo. — P. M. Melnikow bespricht das Goldvorkommen aus dem transuralischen Baschkirien (N. Jahrb. für Mineral. II., 111). Kossmann macht darauf aufmerksam (Bg. u. H. Z. **50,** 329), dass die Erzvorkommnisse von Rothenzechau und Altenberg in Schlesien ebenso wie die Arsenkiese von Reichenberg eine rationelle Verhüttung auf Gold lohnen würden, deren Ergebnis von ihm auf 16824 ℳ Gold neben 31252 ℳ Silber pro Jahr berechnet wird. — Nach Bg. u. H. Z. **50,** 64 geht infolge Erschöpfung der Alluvialgebiete die Gesamtgoldproduction der Erde zurück: Der Abbau von Ganggold kann den Ausfall nicht ersetzen, der ca. 40000 kg in den letzten 22 Jahren beträgt. A. v. Asbóth bespricht (Chem. Z. 1891, 881) die Metallhüttenindustrie in Ungarn: der Gesamtwert der producirten Edelmetalle ist 4713489 fl.

Ueber allotropisches Silber, und zwar blaues Silber in löslicher und unlöslicher Form, giebt M. Carey Lea (Philos. Magaz. **31,** 497 und **32,** 337) ferner Mitteilungen.[1])

Nach F. Gutzkow (Eng. a. Min. Journ. **51,** 257) ist es, nach Versuchen in der fiscalischen Münze in St. Francisco vorteilhaft, zur Silberbestimmung bei Gegenwart von 10 Proc. Kupfer das zehnfache des Edelmetallgewichtes, bei 20 Proc. das sechsfache an Schwefelsäure anzuwenden. Aus der erhaltenen mit Wasserdampf verdünnten Silberlösung wird Silbersulfat in grossen Krystallen erhalten, welche durch Abspülen gut zu reinigen sind und durch Eisenbleche reducirt werden.

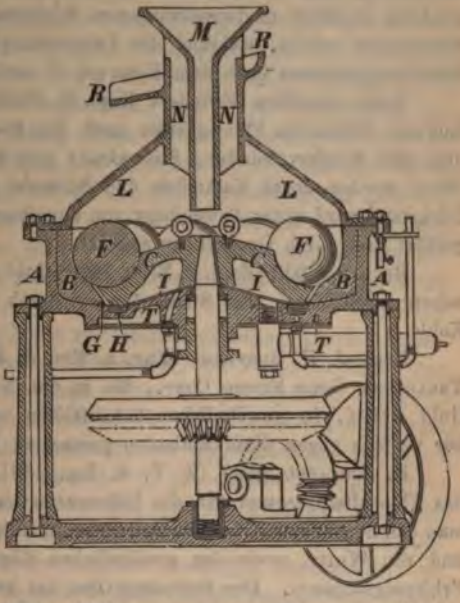
E. F. Smith bestimmt (Journ. analyt. Chem. **5,** 204) Gold durch Elektrolyse einer Lösung desselben in Schwefelnatrium, ein Verfahren, welches sich auch zur Trennung desselben von Arsen, Molybdän und Wolfram eignet. A. Leiner empfiehlt (Monatsh. f. Chem. **12,** 639) salzsaures Hydroxylamin zur Bestimmung von Gold und Silber anstatt Oxalsäure oder Eisenoxydulsulfat.

B. Technisches. Der Goldamalgamator von Smuts (D. P. 56714) besteht aus einer hohlen gusseisernen Kugel mit einem Hals, in dessen Mitte ein Speiserohr so angebracht ist, dass es auf- und niedergelassen werden kann, und dass sein unteres erweitertes Knie ungefähr 3 bis 5 cm unter die Oberfläche des in die Kugel gegossenen Quecksilbers taucht. Das goldhaltige gepochte und zerkleinerte Material (Quarz etc.) wird unter entsprechendem Druck durch das Rohr eingeführt und durch das Quecksilber gepresst, worauf es oben aus dem Hals der Kugel abfliesst. Um das Quecksilber erhitzen zu können, ist die Kugel von einem Dampfmantel umschlossen.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13,** 54.

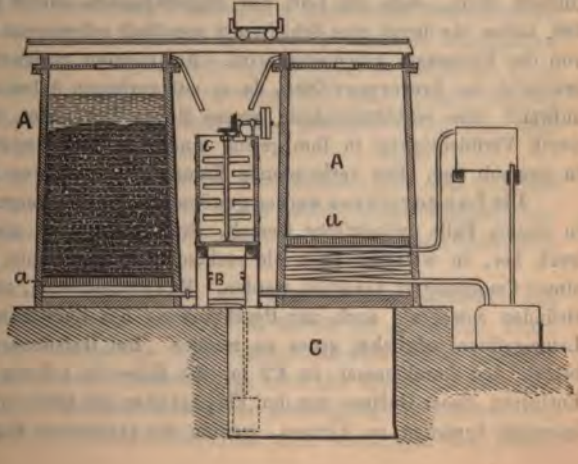
M. Crawford beschreibt (D. P. 55729) eine Kugelmühle zum Ausbringen von Gold und Silber auf nassem Wege, bei der die Kugeln *F* (Fig. 4) von dem rotirenden inneren Theil *C* der Kugelbahn getrieben werden und das Metall durch einen Spalt *G* zwischen dem festen Teil *B* und rotirenden Teil *C* der Kugelbahn in den Quecksilbertrog *H* fällt, während gleichzeitig die Entfernung des Tauben mittelst Flüssigkeit oder unter Druck über das Quecksilber weg durch den Spalt *J* unter den Kugeln eingeleitete Luft bewirkt wird. Zur Erwärmung des Quecksilbers, bezw. der Flüssigkeit ist das Bett *A* der Kugelbahn mit einem Dampfcanal *T* versehen. *L* ist ein kegelförmiger Deckel, welcher in seiner Mitte den Einschütttrichter *M* und um diesen herum die ev. mit Rinne *R* versehene Abführung *N* für das Taube trägt.

Fig. 4.



Nach Crooks (Engl. P. 3532, 1890) werden behufs Läuterung für die Amalgamation die Erze mit Cyanquecksilber oder anderen Quecksilbersalzen behandelt, und die Reaction wird durch Einleiten eines elektrischen Stromes befördert.

Fig. 5.



Ein von Dunsmore Bohm (D. P. 56376) angegebener Apparat zur Gewinnung von Gold und Silber aus Erzen auf nassem Wege besteht (Fig. 5) aus zwei mit porösem Boden *a* ausgerüste-

ten Laugebottichen *A*, durch welche die aus dem Reservoir *C* entnommene Laugeflüssigkeit mittelst Druckpumpe *B* durchgepresst wird. Mit dieser Einrichtung ist ein Rührkessel *G*, ein Filter und eine Filterpresse in der Weise verbunden, dass die Absonderung des durch Fällungsmittel in einem besonderen Behälter niedergeschlagenen Edelmetalles in dem Filter und der Filterpresse erfolgt, während die Laugeflüssigkeit nach dem Passiren eines Erwärmungsraumes nach dem Reservoir *C* zurückgeführt wird.

Nach desselben Erfinders Engl. P. 3245, 1890, wird den zur Auslaugung dienenden Flüssigkeiten nach der Röstung der Erze mit Kochsalz und einer Kupferverbindung Salzsäure und Brom hinzugefügt. Gold und Silber werden durch Kalkmilch und Schwefel gefällt, und der ausgelaugte Rückstand wird unter Anwendung von angesäuertem Wasser über Zinkplatten geführt und durch Quecksilber zersetzt.

Buchanan fällt (Engl. P. 2390, 1890) Gold und Silber aus deren Halogensalzen durch Eisen- oder Stahlspäne ev. durch Gemenge anderer Metalle mit Kohle.

Nach J. H. Burfeind (Eng. a. Min. J. **51**, 446) chlorirt die Alaska Treadwell Gold Mining Comp., die in den Vereinigten Staaten das meiste Gold liefert, in gewöhnlichen Schaufelöfen und fällt mit Eisenvitriol trotz der vielfach gegen diese Methoden gemachten Einwände.

H. Schnabel giebt (Z. V. dt. Ing. 1891, 735, 846) eine Darstellung des Thiosulfatprocesses für die Silberextraction: Als Röstöfen verwendet man den Stetefeldt-Ofen, die Oefen mit umlaufenden Cylindern von Brückner und von White, sowie den gewöhnlichen Röstflammofen mit unbeweglicher Erhitzungskammer. Der Brückner-Ofen hat bei Erzen, welche in der Hitze zusammensintern, auf der Yedras Mine ungünstige Ergebnisse geliefert und ist dort durch einen gewöhnlichen Flammofen ersetzt worden. Aaron findet die Ursache der mangelhaften Röstung in den Oefen mit umlaufenden Cylindern darin, dass die Luft nur ungenügenden Zutritt zu der Röstmasse hat, indem sie durch eine Schicht der specifisch schwereren schwefligen Säure von der Röstmasse geschieden wird. Am meisten geeignet für die Röstung erscheint der Stetefeldt-Ofen, da er mit geringem Arbeits- und Brennstoffaufwand eine verhältnismässig grosse Menge Erz röstet, die Silberverluste durch Verflüchtigung in ihm gering sind und der Flugstaub grösstenteils in den mit dem Ofen verbundenen Kammern aufgefangen wird.

Die Laugegefässe werden gewöhnlich aus Holz hergestellt und besitzen in diesem Falle cylindrische Gestalt. Nur selten stellt man sie aus Mauerwerk her, in welchem Falle sie rechteckigen Querschnitt erhalten und mit einem Cementfutter versehen werden. Es empfiehlt sich, aus wirtschaftlichen Gründen sowol als auch zur Beschränkung der Zersetzung der Lauge, die Laugegefässe möglichst gross zu machen. Bei Holzfässern nimmt man am besten den Durchmesser zu 4·9 m, die Höhe zu 1·5 bis 2·1 m. Um das Entleeren dieser Gefässe von den Flüssigkeiten mit Hilfe eines Körting'schen Injectors bewirken zu können, werden die sämtlichen Fugen mit Bleiweiss

gedichtet. Die Gefässe besitzen einen aus zwei Lagen bestehenden Filterboden. Die untere Lage besteht aus Mattengeflecht, die obere aus Segeltuch. Der Filterboden ruht auf einer Reihe 38 mm hoher und 25 mm breiter Rohrstäbe, welche in Entfernungen von je 25 mm von einander auf den eigentlichen Boden des Fasses festgeschraubt sind. Zum Zwecke der gleichmässigen Verteilung der durch das Filter hindurchdringenden Flüssigkeit auf dem Boden des Fasses sind in den Roststäben Durchbrechungen von 76 mm Weite und 13 mm Tiefe angebracht, welche einen Durchgang der Flüssigkeit gestatten. Zur Erzielung eines dichten Anschlusses zwischen dem Filterboden und der Wandung des Gefässes ist zwischen den Enden der Roststäbe und der Wandung ein 38 mm weiter Zwischenraum gelassen, welcher durch einen um die Roststäbe gelegten Holzreif auf 13 mm Weite beschränkt wird. Dieser Raum wird durch den überstehenden Rand des Segeltuchfilters und durch einen auf die Segeltuchfüllung aufgepressten Strick ausgefüllt.

Die Einführung der verschiedenen Laugeflüssigkeiten in die Fässer geschieht durch darüber angebrachte Holzgerinne, das Auslassen durch eine Oeffnung in der Mitte des Bodens, durch welche ein mit Asphaltfirniss überzogenes Rohr aus Schmiedeeisen durchgesteckt ist. An dieses Rohr sind in verschiedenen Höhen zwei Kautschukschläuche angeschlossen. Der obere Schlauch führt die Flüssigkeiten unmittelbar in das vor den Fässern befindliche, der Länge nach in drei Abteilungen geteilte Ablassgerinne. Der untere Schlauch endigt in einem Körting'schen Injector, welcher die Flüssigkeit sowol in das vor den Fässern laufende dreiteilige Ablassgerinne als auch in das über den Fässern liegende Gerinne (Einführungsgerinne) führen kann. Das Verschliessen der Schläuche geschieht durch Holzpfropfen. Von den drei Abteilungen des Ablassgerinnes führt die eine das erste Waschwasser in die Fällgefässe, die andere führt die silberhaltigen Laugen in die Fällgefässe und die dritte dient zum Wegleiten des metallfreien Waschwassers.

Die Fällgefässe sind cylindrische Holzbottiche von 3 m Durchmesser und 2·7 m Tiefe. Die Entfernung der Flüssigkeit geschieht durch ein Rohr, dessen Ausflussöffnung sich durch Drehung vermittelst eines Hebers beliebig senken lässt. Die Entfernung der Niederschläge geschieht durch eine Oeffnung im untersten Teile der Seitenwand.

Die Niederschläge werden zuerst in Filterpressen von dem grössten Teile ihres Wassers befreit und dann in einem Kasten in die einzelnen Abteilungen einer Kammer gesetzt, wo sie mittelst eines Dampfröhrensystems getrocknet werden.

Die gerösteten Erze werden zuerst mit kaltem Wasser behandelt, um die darin löslichen Verbindungen der unedlen Metalle zu entfernen. Dann folgt die Laugung mit Thiosulfaten und schliesslich wieder eine Laugung mit Wasser. Bei dem Russel-Verfahren folgt nach der ersten Laugung mit Wasser das Laugen mit Natriumthiosulfat zur Auslaugung des Chlorsilbers, dann das Laugen mit *Natriumkupferthio*sulfat zum Auslaugen des Silbers

aus seinen Schwefel-, Arsen- und Antimonverbindungen sowie aus Arseniaten und Antimoniaten des Silbers, soweit die letzteren nicht schon durch Natriumthiosulfat in Lösung gebracht sind, und von gediegenem Silber und Gold, soweit diese Körper nicht vom Natriumthiosulfat gelöst worden sind. Dem Laugen mit Natriumkupferthiosulfat folgt ein Nachlaugen mit Natriumthiosulfat und dann ein Laugen mit Wasser. Ungeröstete Erze werden beim Russel-Verfahren ohne weiteres mit Natriumkupferthiosulfat, dann mit Natriumthiosulfat und schliesslich mit Wasser behandelt.

Die erste Laugung mit Wasser geschieht entweder von oben oder von unten. Das Laugen von oben wird angewendet, wenn nur geringe Mengen in Wasser löslicher Silberverbindungen in den Erzen enthalten sind, oder wenn die Lösung grösserer Mengen von Silber durch das Wasser nicht unbequem ist, das Laugen von unten dagegen, wenn Mangel an Wasser vorhanden ist (da man bei diesem Verfahren 25 bis 40 Proc. Wasser weniger verbraucht als beim Laugen von oben) oder wenn nur wenig Silber aus den Erzen ausgelaugt werden soll. Man lässt bei diesem Verfahren das erste Waschwasser von unten durch die Erzschicht emporsteigen, und zwar so lange, bis das Laugegefäss vollständig gefüllt ist. Nach einiger Zeit lässt man die Lauge bis zur Oberfläche der Erzschicht niedersinken und beginnt dann das Laugen von oben in der eben dargelegten Art. In den chlorirend gerösteten Erzen ist stets noch feines Chlornatrium enthalten, welches, sobald es in Wasser gelöst ist, Chlorsilber auflöst. Nun wird durch Verdünnung dieser Lösungen mit Wasser Chlorsilber niedergeschlagen. Beim Emporsteigen des Wassers in der Erzsäule wird das Chlorsilber infolge der Verdünnung seiner Lösung niedergeschlagen und in der Erzschicht abgelagert. Beim Niedersinken der Flüssigkeit wird es in der Erzsäule zurückgehalten. Das Waschwasser enthält daher weniger Silber als beim sofortigen Laugen von oben. Dafür bleiben aber auch mehr lösliche Salze der unedlen Metalle in den Erzen zurück und gehen mit dem Silber in Thiosulfate über. Man erhält daher beim Ausfällen des Silbers als Schwefelsilber einen Niederschlag, welcher durch die Sulfide der unedlen Metalle stark verunreinigt ist. Bei hinreichender Wassermenge erscheinen daher die Vorteile des Laugens von unten zweifelhaft, besonders wenn es nicht an Eisenabfällen zum Ausfällen des Silbers aus dem Waschwasser mangelt. Das Laugen mit Thiosulfaten geschieht stets von oben.

Bei gerösteten Erzen, welche keinen kaustischen Kalk enthalten, wendet man zuerst Natriumthiosulfat, dann Natriumkupferthiosulfat und schliesslich wieder Natriumthiosulfat an, um dann noch ein Auswaschen mit Wasser nachfolgen zu lassen. Enthalten die Erze kaustischen Kalk, so wendet man zuerst Natriumkupferthiosulfat an, welches Salz den schädlichen Einfluss des Kalkes auf das Silberausbringen beseitigt. Es empfiehlt sich in diesem Falle, zuerst eine concentrirte Lösung von Kupfersulfat zu dem Erze zu setzen, um die Natriumkupferthiosulfatlauge auf ihrem Kupfergehalte zu erhalten.

Aus dem ersten Waschwasser schlägt man die unedlen Metalle und das Silber entweder als Schwefelmetalle oder als Metalle nieder.

Die Sulfide von Natrium und Calcium wendet man als Fällungsmaterial an, wenn das Wasser infolge eines Gehaltes an Natron oder Kalk alkalisch ist. In diesem Falle ist es frei von Chloriden und Sulfaten der unedlen Metalle, so dass man einen verhältnismässig reinen Niederschlag von Silbersulfid erhält. Bei neutralem oder saurem Waschwasser ist die Anwendung von Sulfiden als Niederschlagsmittel wenig empfehlenswert, weil dann im Wasser beträchtliche Mengen von unedlen Metallen enthalten sind, welche gleichfalls mit dem Silber niedergeschlagen werden.

Eisen empfiehlt sich besonders bei Anwesenheit von Kupfer im Waschwasser. Das fein zerteilte Cementkupfer befördert in diesem Falle die Ausfällung des Silbers.

Die Thiosulfatlösungen können ausser Silber und Gold noch Kupfer, Blei, Antimon, Arsen und Calcium enthalten. Eisen, Zink und Mangan sind bereits durch die Laugung mit Wasser aus den Erzen entfernt worden und daher in den Thiosulfatlaugen nicht mehr vorhanden. Das Kupfer der letzteren stammt teils aus dem Natriumkupferthiosulfat, teils aus dem in den gerösteten Erzen enthaltenen Kupferchlorür, das Blei aus dem Bleisulfat der gerösteten Erze, Antimon und Arsen aus den Antimoniaten bezw. Arseniaten der gerösteten Erze, Calcium aus dem Calciumsulfat und Kalk der gerösteten Erze.

Falls die Laugen keine Kalksalze enthalten, lässt sich das in ihnen enthaltene Blei durch Natriumcarbonat als Bleicarbonat ausfällen. Diese Art der Ausfällung des Bleies ist empfehlenswerter als die gleichzeitige Ausfällung mit dem Silber als Schwefelmetall. Das niedergeschlagene Bleicarbonat setzt sich leicht zu Boden und wird in einer Filterpresse von der Flüssigkeit getrennt. Ein Ueberschuss von Natriumcarbonat ist zu vermeiden, weil er nach dem Ausfällen der Edelmetalle durch Schwefelnatrium neutralisirt werden muss.

Den durch Natrium- bezw. Calciumsulfid erzeugten Niederschlag der Edelmetalle lässt man 1 bis 4 Stunden lang absetzen und entfernt dann die Flüssigkeit durch das erwähnte drehbare Rohr. Die Fällungsmittel dürfen nicht im Ueberschusse angewendet werden, weil sonst bei der Wiederbenutzung der Flüssigkeiten zum Auslaugen der Edelmetalle die letzteren in den Lösegefässen niedergeschlagen werden und in den Erzen zurückbleiben. Man setzt deshalb, falls ein Ueberschuss des Fällungsmittels in den Laugen vorhanden ist, zu den letzteren neue Mengen silberhaltiger Laugen. Sind in der Erzsäule Sulfide zurückgeblieben, sei es infolge eines Ueberschusses von Natriumsulfid in den Laugen, sei es infolge der mangelhaften Trennung der niedergeschlagenen Sulfide von der Flüssigkeit, so werden sie durch Natriumkupferthiosulfatlauge in Lösung gebracht. Bei Anwendung von Natriumsulfid als Fällungsmittel wird, falls Kalksalze in der Lauge vorhanden sind, Schwefelcalcium niedergeschlagen, jedoch erst nach vorgängiger Ausfällung von Gold, Silber *und Kupfer*.

Der Sulfidniederschlag wird zuerst in einer Filterpresse von dem grössten Teile der anhängenden Flüssigkeit befreit und dann in den oben beschriebenen Trockenkammern getrocknet, sodann werden die Sulfide in Muffelöfen oder in Flammöfen oxydirend geröstet, um den Schwefel zu entfernen und das Röstgut entweder in Graphittiegeln mit Borax und Eisen geschmolzen oder in Blei eingetränkt, welches das Silber aufnimmt und abgetrieben wird. Beim Tiegelschmelzen erhält man unmittelbar Silber, während man beim Eintränken des Röstgutes erst Werkblei erhält, aus welchem das Silber durch das Treibverfahren gewonnen wird.

Bei Anwendung des Tiegelschmelzens wird zur Erzielung einer vollständigen Schmelzung die Röstung nicht so weit getrieben, dass aller Schwefel entfernt wird. Man lässt vielmehr so viel Schwefel im Röstgut, dass sich beim Tiegelschmelzen ein Stein bildet, aus welchem durch das zugeschlagene Eisen möglichst viel Silber ausgeschieden werden soll. Es lässt sich indes nicht vermeiden, dass der Stein stets eine gewisse Menge Silber zurückhält. So wurden bei Anwendung des Tiegelschmelzens auf der Cusihuiriachic Mill in Mexico von dem Gesamtsilbergehalte der Sulfide 83·1 Proc. als Silberbarren ausgebracht, während 16·2 Proc. in den Nebenerzeugnissen verblieben, welch' letztere an Schmelzhütten verkauft wurden.

Beim Rösten der Sulfide in Flammöfen tritt ein erheblicher Silberverlust ein. Er entsteht teils durch die Verflüchtigung von Silber, teils durch Fortreissen von Teilchen der Röstmasse durch den Gasstrom. Je feuchter die Sulfide, um so grösser der Silberverlust. Nach den Ermittlungen von Frank Johnson auf der Cusihuiriachic Mill schwankte der Silberverlust beim Rösten trockener Sulfide in Flammöfen zwischen 1 und 6 Proc., stieg dagegen beim Rösten feuchter Sulfide bis auf 12 Proc.

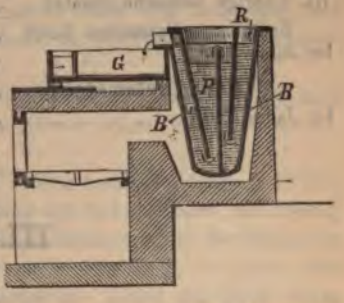
Stetefeldt schlägt die nachstehend beschriebene Art der Verarbeitung der Sulfide vor: Die Sulfide sollen in einem Muffelofen bis zur vollständigen Oxydation des Schwefels geröstet und dann in der Rössler'schen Vorrichtung zur Unschädlichmachung der schwefligen Säure und des Schwefelsäure-Anhydrids der Röstgase mit Kupfersulfatlösung und schwefliger Säure behandelt werden. Die schweflige Säure wird durch die Röstgase der Sulfide geliefert, indem die letzteren durch einen Körting'schen Injector aus dem Muffelofen abgesaugt und in die Rössler'sche Vorrichtung eingeführt werden. Die schweflige Säure wird durch das Kupfersulfat, welches sich in schwefelsaures Kupferoxydul verwandelt, zu Schwefelsäure oxydirt. Das schwefelsaure Kupferoxydul wird durch den in den eingeblasenen Röstgasen enthaltenen Sauerstoff in schwefelsaures Kupferoxyd verwandelt, welches einen neuen Teil der schwefligen Säure zu Schwefelsäure oxydirt etc. Durch die entstandene Schwefelsäure wird das Kupferoxyd der gerösteten Sulfide aufgelöst, während das Silber zurückbleibt. Das Silber wird in Tiegeln unter einer Boraxdecke geschmolzen und dann in Barrenform gebracht.

Nach Chem. Z. 1891, 111 ist die Silberraffinirung aus einem Metall *mit 11 Proc.* Gold mit Hilfe der Elektricität zu einem Preise von 1·40 *M.*

pro kg durchführbar, wenn in ein gewöhnliches elektrolytisches Bad Anoden von einer silberhaltigen Metallschmelze, als Kathode eine dünne Platte reinen Silbers gebracht werden. Das Bad besteht aus einer sehr schwachen, etwa 1proc. Lösung von Salpetersäure. Die Anoden, welche etwa $1^1/_4$ cm dick sind, bei einer Oberfläche von etwa 85 qcm, stehen in Mussellinsäcken, welche das Gold, Platin, Bleisuperoxyd und ähnliche fremde, in der Schmelze enthaltene Stoffe zurückhalten. Der angewendete Strom ist 150 A., und die Spannungsdifferenz zwischen den Platten 1 V. Während des Betriebes lässt man Bürsten sich an den Silberplatten auf und nieder bewegen, um das niedergeschlagene Silber in Tröge zu fegen, die am Boden des Bades aufgestellt sind. Wenn die Schmelze Kupfer enthält, so wird dieses zwar durch die Salpetersäure gelöst, aber nicht auf der Kathode niedergeschlagen. Bei den bisher stets negativen Ergebnissen der Silberraffinirung auf elektrischem Wege steht auch der Erfolg dieses Verfahrens in Frage.

Die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt empfiehlt (D. P. 56271) ein Verfahren zur directen und vollständigen Entsilberung von Werkblei, bei dem an Stelle des bisher gebräuchlichen Zinks ein- und dieselbe Menge einer Zinkaluminiumlegirung wiederholt in den flüssigen Werkbleisatz eingerührt wird. Das Aluminium verhindert Oxydation des Zinks, was zur Folge hat, dass die Absonderung der Zinksilberlegirung viel leichter und schneller als sonst von Statten geht. Hierbei ist jedoch nach Bg. u. H. Z. **50**, 123 eine Temperatur von ca. 500° möglichst genau innezuhalten, was die Einführung im Grossbetrieb fraglich erscheinen lässt. Zur Entsilberung des Werkbleis erhält nach Honold (D. P. 57811) der im D. P. 47218 geschützte und durch No. 54690 modificirte Apparat[1]) im Trichterkessel *B* (Fig. 6) die Scheidewände *R* und *P*, um das zu entsilbernde Blei zu zwingen, um *R* und *P* herum und durch das aufzunehmende Zink hindurchzufliessen, ehe es durch eine Röhre in den Kasten *G* abzieht.

Fig. 6.



Ein von R. Falk (D. P. 57853) angegebenes Verfahren, festhaftende Metallüberzüge herzustellen, besteht darin, dass die betr. Körper in schwachprocentiges Collodium, Leim, Albumin, Lack oder ähnliche Körper, in welchen reducirbare Silbersalze, wie Silbernitrat, Chlorsilber, Bromsilber etc. sich befinden, eingetaucht werden. Durch dieses Eintauchen in die dünnflüssige Lösung werden die Körper mit einer feinen Schicht von mit Metallsalzen gesättigtem Collodium, Albumin etc. überzogen, welche Salze dann reducirt werden durch Eisenoxydul, Pyrogallol, Hydrochinon u. dergl. Auf dem

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 12. 60; 13. 58.

feinen metallischen von Collodium etc. fest zusammengehaltenen Niederschlag kann dann jeder galvanische Ueberzug erzeugt werden. C. Friedheim.

Statistik.

Im Jahre 1890 wurden im Deutschen Reich producirt:

Staaten und Landesteile	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben: als Hauptproduct	als Nebenproduct	Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
Silber und Golderze	19	2	21 360·438	4 584 001
Im Jahre 1889	18	3	22 264·446	4 041 732
Silber (Reinmetall).			Kilogramm	
I. Preussen. Prov. Schlesien	—	3	9 348·66	1 314 037
Prov. Hannover	3	1	47 406·30	6 723 604
„ Hessen-Nassau	—	2	19 857·14	2 607 330
„ Rheinland	—	4	86 507·05	11 853 811
Uebriges Preussen	1	3	93 410·35	13 088 169
Zusammen Königr. Preussen (ausschl. Comm.-Harz)	4	13	256 529·50	35 586 951
II. Sachsen	2	—	84 200·65	11 858 242
III. Uebrige deutsche Staaten	1	4	62 214·82	8 705 672
Zusammen Deutsches Reich	7	17	402 944·97	56 150 865
Im Jahre 1889	7	16	403 036·61	50 812 728
Gold (Reinmetall)	—	10	1 854·63	5 161 670
Im Jahre 1889	—	10	1 958·12	5 465 508

III. Kupfer.

a) Analytisches und Allgemeines. Die Kupferlagerstätten von Sudbury, Ontario werden von E. D. Peters jun. (Bg. u. H. Z. **50**, 149), der Kupferbergbau Nordamerikas von Vogelsang, ib. S. 231, beschrieben. — Warren trennt (Chem. N. **63**, 193) Kupfer von Cadmium nach Lösung der Legirung in Salpetersäure, Zusatz von Aetznatron und Seignettesalz durch Reduction mittelst Glucoselösung zu Oxydul und Ueberführung desselben in Oxyd. Nach Lobry de Bruyn (Chem. CBl. 1892, I. 331) wird, wenn zur Bestimmung des Schwefels im Kupfer die direct hergestellte salpetersaure Lösung desselben verwendet wird, durch Bariumchlorid nicht die gebildete Schwefelsäure gefällt: es empfehle sich, vorher die Hauptmenge des Metalls durch Elektrolyse zu entfernen.

E. F. Smith und D. L. Wallace oxydiren (Ber. **24**, 2938) wie andere Schwefelkupferverbindungen so auch Kupferglanz durch Elektrolyse bei

Gegenwart von Alkali und bestimmen nach Extrahiren des Tiegelinhalts mit Wasser und Ansäuerung des Filtrates mit Salzsäure die Schwefelsäure durch Bariumchlorid.

b) Technisches. H. Vivian laugt zur Gewinnung von reinem Kupfer unreines, fein verteiltes Kupfer im oxydirten Zustande behufs Entfernung von Arsen und Antimon mit Weinsäure, Essigsäure, Citronensäure oder Oxalsäure aus und reducirt dann in bekannter Weise. (D. P. 58135.)

Ein von G. Wyckoff Cummins (D. P. 59232) angegebenes Verfahren zum Ausglühen von Kupfer und Kupferlegirungen besteht darin, dass man das Kupfer oder die Legirungen desselben in einer geschlossenen Retorte in indifferenten Gasen (Dampf, Stickstoff, Kohlensäure) bis auf die erforderliche Temperatur (annähernd 700° C) erhitzt und dann kühlt. Durch etwa stattfindende Desoxydation würden die Sauerstoffverbindungen von Arsen und Antimon, die keine besonders nachteiligen Folgen auf das Kupfer auszuüben vermögen, zu Metallen reducirt, welche die Brüchigkeit des Kupfers erhöhen würden.

Nach W. Stahl (D. P. 56024) wird bei der chlorirenden Röstung von kupferkies-, eisenkies-, manganspat- und bitterspathaltigen Spateisensteinen dem Röstgut gegen Ende des Röstprocesses, zur Zeit der schwachen Rotglut, Alkali- oder Erdalkalinitrat zugesetzt, um Manganchlorür und Kupfersulfür in Sauerstoffverbindungen überzuführen, sodass nach dem Auslaugen der Kupferverbindungen die Extractionsrückstände zur Erzeugung von Spiegeleisen verwendet werden können.

Bei Gegenwart von viel Alkalien oder alkalischen Erden findet nach Bg. u. H. Z. **50**, 381 beim sulfatisirenden Rösten solcher Erze eine unvollständige Extraction des Kupfers statt.

Haege und The Lake Copper Comp. wollen nach dem Engl. P. 18297, 1889 bei der Schwarzkupfer-Verarbeitung mit Schwefelsäure die Lösung des Kupfers durch Einleitung von Dampf beschleunigen. Bei der Extraction von Kupfernickelsteinen kann man nach dem Engl. P. 5199, 1890 gleichfalls mit verdünnter Schwefelsäure arbeiten: Nickel und Eisen gehen in Lösung, während das zurückbleibende Kupfer verschmolzen oder elektrolytisch verarbeitet wird.

Das Siemens und Halske'sche Verfahren zur Gewinnung von Kupfer[1]), bestehend in der Elektrolyse der mittelst Eisenoxydulsulfatlösung aus Kupfererzen ausgezogenen Kupferlösung unter Regeneration des Eisenoxydsalzes am positiven Pole, wurde auf der Elektrotechnischen Ausstellung in Frankfurt a. M. im Betrieb vorgeführt und in einem Vortrag von Wedding (St. u. E. **12**, 312) geschildert: Das bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure stattfindende Auslaugen der in Kugelmühlen auf 0·08 mm Korngrösse zerkleinerten Erze ist nach 6—8 Stunden beendigt und verläuft im Sinne folgender Gleichungen:

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **10**, 74; **12**, 65.

a) $xH^2SO^4 + Cu^2S + 2\,Fe^2S^3O^{12} = 2\,CuSO^4 + 4\,FeSO^4 + S + H^2SO^4$

b) $CuO + H^2SO^4 = CuSO^4 + H^2O$

c) $3\,Cu + Fe^2S^3O^{12} = 3\,CuSO^4 + Fe^2O^3$.

Der Kraftverbrauch für eine Anlage zur Gewinnung von ca. 1000 kg Reinkupfer aus 4 bis $4^1/_2$ proc. Erzen beträgt 130 HP bei 200 bis 250 ℳ Kosten. Der Gehalt der ausgelaugten Erze beträgt 0·1 bis 0·6 Proc. Cu.

Für elektrometallurgische Arbeiten empfiehlt C. Höpfner (D. P. 58133) den folgenden Apparat: Rahmen aus Holz etc. (Fig. 7) sind abwechselnd für die in der Regel von oben einsetzbaren Anoden *C* und Kathoden *H* bestimmt und unter Zwischenlage von Membranen *M* aus Tuch, Leder, Pergamentpapier oder nitrirten Stoffen unter Platten *P* und Schrauben *S* zusammengepresst, so dass eine Reihe von Kammern gebildet wird. Sie bestehen aus einem Bodenbalken *B* und zwei verticalen Seitenpfosten *A* (Fig. 7), besitzen in

Fig. 7.

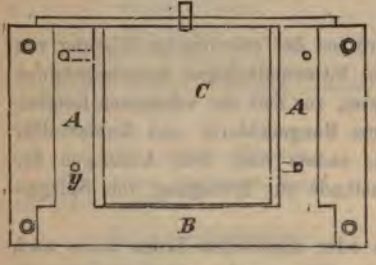
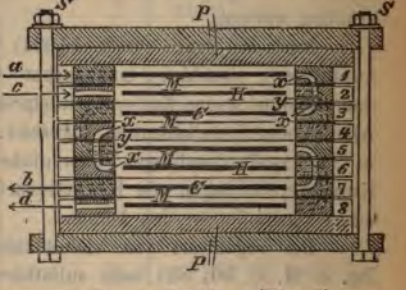


Fig. 8.

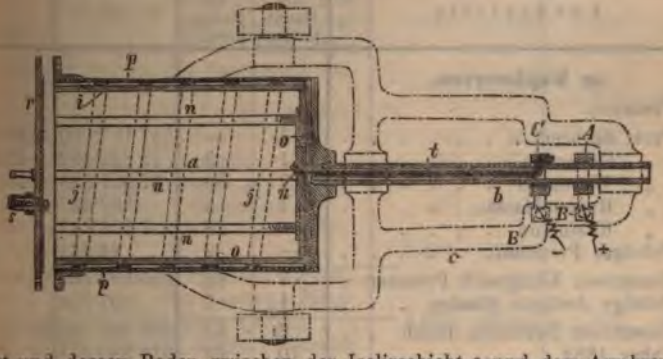


den Seitenpfosten einerseits nach innen zu gekrümmte Canäle *x* (Fig. 8) zum Zuführen und Abführen der Flüssigkeit und andererseits gerade durchgebohrte Durchtrittsöffnungen *y*, welche Anodenzelle mit Anodenzelle, Kathodenzelle mit Kathodenzelle verbinden und die Circulation der Lauge nacheinander durch die gleichnamigen Zellen ermöglichen. Die Anodenlauge tritt links bei *a* in den Rahmen 1 ein, fliesst durch denselben nach rechts, tritt durch einen in dem verticalen Seitenpfosten des Rahmens 1 angebrachten gekrümmten Canal *x* und eine in dem Seitenpfosten des Rahmens 2 angebrachte Durchtrittsöffnung *y* nach dem entsprechend gekrümmten Canal *x* in den Seitenpfosten des Rahmens 3, welch' letzterer Canal in den Anodenraum 3 mündet. Die Flüssigkeit durchfliesst diesen Anodenraum 3 von rechts nach links und gelangt durch weiter angeordnete Canäle *x* und *y* in den Anodenraum 5 etc., bis dieselbe aus dem letzten Anodenraum bei *b* austritt. In ganz gleicher Weise strömt die Kathodenlauge bei *c* in den Rahmen 2 von links ein, durchfliesst diesen Rahmen nach rechts und gelangt durch besondere, in den Rahmenpfosten 2 und 4 angebrachte gekrümmte Canäle *x* und durch die in dem Rahmen 3 angebrachte Durchtrittsöffnung *y* in den Kathodenraum 4 etc., um aus dem letzten Kathodenraum bei *d* den Apparat zu verlassen.

Ein von Perino (D. P. 59120) angegebener Laugeapparat für feines Erzpulver ist ein cylindrischer Etagenapparat, der mit durchlochten Platten (deren oberste als Scheideplatte dient) versehen ist. Durch ein mit Bürsten versehenes Rührwerk wird das Erzklein einem aufsteigenden Wasserstrom von Etage zu Etage abwärts entgegengeführt. Das entlaugte Product lagert sich in einem unten angebrachten trogartigen Untersatz in dichter Schicht ab und wird von dort, durch den Druck der Wassersäule gepresst, entwässert, mittelst einer Transportschnecke nach aussen geführt, während oben aus dem Apparat die concentrirte und durch ein Filtersieb geklärte Lauge stetig abfliesst.

Jonay bringt (D. P. 61054) kleine Gegenstände, welche galvanisch mit Metall überzogen werden sollen, nebst dem Elektrolyten in das Innere einer um ihre Achse drehbaren und in der Achsenrichtung hin- und herbeweglichen Trommel *a* (Fig. 9). In derselben befindet sich die Kathode *n* in Form eines Armkreuzes und die cylindrische Anode *p*. Zwischen der Anode *p* und Kathode *n* wird ein poröses, an einem Ende offenes cylindrisches Gefäss *i* ein-

Fig. 9.



gesetzt und dessen Boden zwischen der Isolirschicht *o* und dem Armkreuz *n* eingeklemmt. Der Durchmesser dieses porösen cylindrischen Gefässes *i* ist derart gewählt, dass zwischen der cylindrischen Anode *p* und der Aussenwand dieses Gefässes *i* ein ringförmiger Zwischenraum bleibt. In diesen Zwischenraum ist eine Schnecke *j* gelegt, welche bei der Drehung der Trommel dem Elektrolyten zwischen der Gefässwand *i* und der Anode *p* eine kräftige Bewegung erteilt. Die leitende Verbindung der Kathode mit dem negativen Pol der Elektricitätsquelle erfolgt mittelst eines in die hohle Welle *b* gelegten Drahtes *A*, welcher mit einem von der Welle *b* isolirten Schleifring *C* leitend verbunden, indessen von der Welle *b* selbst und der Trommel *a* isolirt ist. Infolge dieser Isolirung kann die leitende Verbindung der Anode *p* mit dem positiven Pol der Elektricitätsquelle durch die Trommel *a* selbst und die Welle *b* mittelst eines auf letzterer leitend angebrachten zweiten Schleifringes *A* erfolgen. Gegen diese beiden Schleifringe *CA* legen sich die auf dem Rahmen *c* ruhenden und mit der Elektricitätsquelle verbundenen

Bürsten *B* an, um hierdurch während der Drehung der Trommel *a* den Strom auf die Anode und Kathode zu übertragen. Um die während der Einwirkung des elektrischen Stromes auf den Elektrolyten sich bildenden Gase aus dem Trommelinnern entweichen zu lassen, ist auf den Deckel *r* ein Ventil *s* aufgesetzt, welches sich bei einem bestimmten Druck selbstthätig öffnet.

C. Höhn hat im D. P. 61671 eine Vorrichtung zum Hintergiessen von galvanischen Niederschlägen im Giessinstrumente angegeben.

C. Friedheim.

Statistik.

1. Production der Kupfer-Bergwerke und Hütten in Deutschland im Jahre 1890.

Staaten und Landesteile	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben: als Hauptproduct	als Nebenproduct	Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
an Kupfererzen.				
I. Preussen.				
Prov. Sachsen	3	—	537 167·000	19 277 076
„ Hannover	1	2	19 242·492	606 950
„ Westfalen	2	33	37 057·889	208 542
„ Hessen-Nassau	1	5	899·257	31 997
„ Rheinland	—	26	1 501·249	40 006
Uebriges Preussen	—	2	24·243	363
Zusammen Königreich Preussen	7	68	595·892·130	20 164 934
II. Uebrige deutsche Staaten	1	1	207·650	1 800
Zusammen Deutsches Reich	8	69	596 099·780	20 166 734
Im Jahre 1889	10	65	573 290·174	18 199 008
an Kupfer.				
a) Hammergares Block- und Rosettenkupfer (einschliesslich des zu Kupferwaaren verwendeten).				
I. Preussen	6	2	21 177·312	24 981 862
II. Uebrige deutsche Staaten	2	2	3 278·102	3 934 001
Zusammen Deutsches Reich	8	4	24 455·414	28 915 863
Im Jahre 1889	8	5	24 597·351	28 108 643
b) Schwarzkupfer zum Verkauf.				
Deutsches Reich	—	1	0·625	250
Im Jahre 1889	—	—	—	—
c) Kupferstein zum Verkauf.				
Deutsches Reich	1	5	792·247	263·853
Im Jahre 1889	1	4	262·657	101 068

2. Ein- und Ausfuhr.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1891 die		im Jahre 1890 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Antimon, metallischem	10 702	641	8 866	578
„ Arsenik (Arsen) metallischem . . .	103	702	83	1 401
„ Kobalt- und Nickelmetall, rohem . .	7 836	1 382	6 456	2 857
„ Kupfer, rohem; Bruchkupfer . . .	341 819	62 456	314 317	84 289
„ Kupfer und anderen Scheidemünzen; Abfällen von Kupfer etc. und Kupferlegierungen	11 955	18 239	10 171	21 978
„ Messing u. Tomback, roh oder als Bruch	9 342	24 137	12 162	14 112
„ vorstehend und anderweit nicht genannten unedlen Metallen oder Legirungen von solchen, roh oder als Bruch	6 699	5 853	5 134	6 012
„ Kupfer etc. geschmiedet oder gewalzt in Stangen oder Blechen, nicht plattirt	4 983	41 456	6 382	29 064
„ Kupfer- etc. Draht, auch façonnirter und geplätteter, nicht plattirt; Drahtseile aus Kupfer- oder Messingdraht	1 943	21 740	1 486	17 146
„ Telegraphenkabeln aller Art; auch Draht (aller Art) mit Kautschuck etc. überzogen etc.	4 021	20 272	1 078	13 860
„ Kupfer etc. in Blechen (Platten, Tafeln), plattirt	11	493	20	698
„ Kupfer- etc. Draht, plattirt	80	2 770	92	2 501
„ Geflechten und Geweben aus Kupfer- oder Messingdraht: Siebböden etc. .	67	2 326	79	2 339
„ groben Kupferschmiede- und Gelbgiesserwaaren	7 377	22 439	8 240	19 528
„ Artilleriezündungen, Patronen mit Hülsen aus Kupfer oder Messing; Zündhütchen: mit oder ohne Füllung . .	5 260	22 020	15 930	17 583
„ feinen Waaren aus Kupfer, Messing etc. mit Ausnahme der vernickelten und der folgenden	5 722	30 620	5 857	29 910
„ Spielzeug: aus Kupfer oder nicht vernirtem Messing etc. nicht vernickelt[1])	24	1 232	23	1 771
„ dito: aus Kupfer oder Messing, vernickelt; aus vernirtem Messing; aus Aluminium, Nickel etc.[2])	38	—	41	—
„ Waaren mit Ausn. von Spielzeug: aus vernickeltem Kupfer oder Messing; feinen vernirten aus Messing; aus Aluminium, Nickel; feinen Waaren, insbes. Luxusgegenständen, aus Alfenide, Britanniametall etc.	2 776	14 225	2 556	13 793
„ Kupferschmiede- u. Gelbgieserwaaren, unvollständig declarirt	—	24	—	26

[1]) Für die Ausfuhr einschl. des unter dem folgenden Titel nachgewiesenen Spielzeugs.
[2]) Die Ausfuhr ist im vorhergehenden Titel enthalten.

IV. Blei.

Analytisches. R. Benedikt (Chem. Z. **16,** 43) übergiesst gepulverten Bleiglanz zur Analyse in einer halbkugelförmigen Porcellanschale mit etwas Wasser und sodann mit einigen cbcm Jodwasserstoffsäure von 1·7 spec. Gew. Unterlässt man das Anfeuchten mit Wasser und bringt die Substanz direct mit Säure von der angegebenen Concentration in Berührung, so tritt heftiges Aufbrausen ein. Man bedeckt die Schale mit einem Uhrglase und erwärmt auf dem Wasserbade. Nach wenigen Minuten ist die Lösung erfolgt; man entfernt das Uhrglas und verdampft zur Trockne. Der Rückstand wird nach dem Erkalten mit fünf- bis zehnfach verdünnter Salpetersäure übergossen, die Schale bedeckt und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Salpetersäure zerlegt das Bleijodid unter Abscheidung von Jod. Ist die Oxydation beendet, entfernt man das Uhrglas, verdampft zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure, filtrirt ab, wäscht aus und hat nun das gesamte Blei als Nitrat in Lösung, aus welcher man es in gewöhnlicher Weise mit Schwefelsäure abscheidet.

Nach Vortmann (Ber. **24,** 2749) gelingt die Abscheidung des Bleis aus saurer Lösung durch Elektrolyse unter Anwendung von Quecksilber und Zusatz von Kaliumnitrat als in trocknem Zustande luftbeständiges Amalgam; in alkalischer Lösung arbeitet man unter Zusatz von Sublimat und Weinsäure.

Zur Bestimmung des Schwefels in Bleiglanz und bleihaltigen Mineralien erhitzen Jannasch und Aschoff (J. pr. Ch. **45,** 103) die Substanz in einem Sauerstoffsalpetersäurestrom, fangen die Destillationsproducte in einer mit Wasserstoffsuperoxyd gefällten Vorlage auf und bestimmen hierin die gebildete Schwefelsäure; Jannasch und Aschoff, Analyse des Bleiglanzes auf nassem Wege unter Zuhilfenahme von Brom (J. pr. Ch. **45,** 110); Jannasch und Bikes, unter Ausfällung des Bleis in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd.

W. Remmler erhitzt (Ber. **24,** 3554) zur Trennung von Blei und Wismut das Gemenge der Sulfide bei 440° im Chlorstrom, wobei das gebildete $BiCl^3$ abdestillirt. Jannasch und Etz wenden zu gleichem Zwecke (Ber. **25,** 124) einen Bromdampfluftstrom und niedere Temperatur an.

Technisches. James Neill empfiehlt (Chem. Z. 1891, 261) den Ersatz von Cokes durch Steinkohlen im Bleischachtofen, was sich in Leadville bewährt habe.

Newhouse bespricht (Eng. a. Min. J. 1891, 260) die Frage, ob Staub- oder Schlackenröstung der Bleierze empfehlenswerter sei: Für jeden Betrieb ist festzustellen, welche Methode anzuwenden sei, bei der ersteren bleibt hauptsächlich Schwefel zurück, während bei der letzteren dagegen Blei- und Silberverluste bedeutend sind.

Um die metallischen Dämpfe, Oxyde und sonstigen Producte aus dem Bleihüttenrauch zu gewinnen, wenden Grützner und Köhler (D. P. 61593)

den durch D. P. 54 875[1]) geschützten Apparat zur Condensation der in den Abgasen der Zinkdestillir- und Eisenhochöfen enthaltenen metallischen Dämpfe etc. an.

C. Friedheim.

Statistik.

I. Im Jahre 1890 wurden im Deutschen Reich producirt:

Staaten und Landesteile	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben		Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
	als Hauptproduct	als Nebenproduct		
Bleierze.				
I. Preussen.				
Prov. Schlesien	4	15	32 503·615	3 702 654
„ Hannov. einschl. Com.-Harz	4	2	47 786·690	3 063 479
„ Westfalen	22	11	10 262·791	1 513 210
„ Hessen-Nassau	7	1	12 055·199	1 658 007
„ Rheinland	23	24	60 083·681	7 404 126
Zusammen Königreich Preussen	60	53	162 690·976	17 341 476
II. Uebrige deutsche Staaten	5	—	5 542·646	756 834
Zusammen Deutsches Reich	65	53	168 233·622	18 098 310
Im Jahre 1889	66	49	169 569·021	17 730 325
Blei.				
a) Blockblei (einschliesslich des zu Bleiblechen und Bleiwaaren verwendeten).				
I. Preussen.				
Prov. Schlesien	2	—	19 622·293	4 774 135
„ Hannover	1	3	8 627·716	2 227 412
„ Hessen-Nassau	2	—	12 240 224	3 141 494
„ Rheinland	4	1	44 944·877	11 280 993
Uebriges Preussen	1	3	3 178·073	802 020
Zusammen Königreich Preussen	10	7	88 613·183	22 226 054
II. Sachsen	—	2	6 188·878	1 654 141
III. Uebrige deutsche Staaten	4	1	6 979·116	1 749 244
Zusammen Deutsches Reich	14	10	101 781·177	25 629 439
Im Jahre 1889	14	11	100 600·556	25 490 125
b) Kaufglätte.				
I. Preussen	—	4	2 907·443	761 811
II. Uebrige deutsche Staaten	—	4	1 064·792	294 473
Zusammen Deutsches Reich	—	8	3 972·235	1 056 284
Im Jahre 1889	—	9	3 934·989	1 021 470

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 24.

II. Ein- und Ausfuhr.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1891 die		im Jahre 1890 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Blei, rohem; Bruchblei; Bleiabfälle .	176 246	249 723	127 661	321 244
„ Bleiglätte	8 329	18 883	8 241	20 705
„ Blei, gewalztem, auch gerolltem etc. Fensterblei	225	20 090	315	21 999
„ Buchdruckerschriften, Stereotypplatten, Abklatschen (Clichés), Druckplatten, gravirten und geäzten . .	452	5 665	441	5 559
„ Röhren aus Blei, unlackirten . . .	75	10 322	183	7 800
„ vorst. n. gen. groben Bleiwaaren, unlackirten auch Bleidraht, Bleischrot .	729	18 156	409	16 499
„ Bleiwaaren, feinen; allen lackirten etc., mit Ausschluss von Spielzeug . . .	361	1 962	265	1 793
„ Spielzeug aus Blei	32	467	15	576
„ Bleiwaaren, unvollständig declarirt .	—	5	—	—

V. Zink.

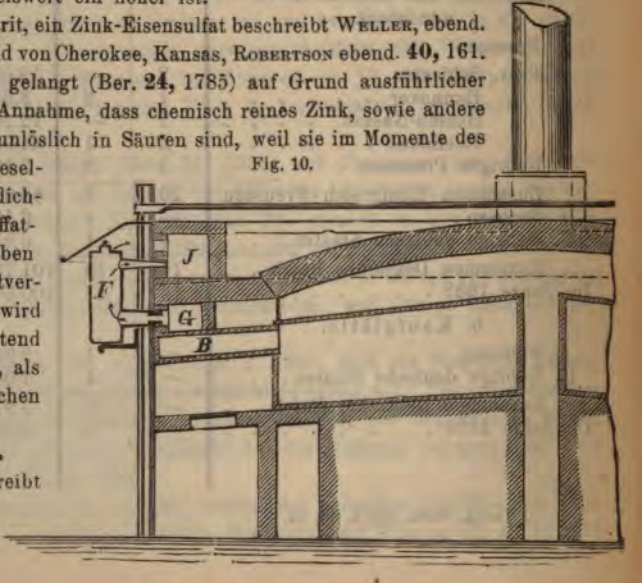
Th. Dahlbom, die Zinkgruben Schlesiens (Bg. u. H. Z. **25**, 342).

In Verbindung mit Zinkspat kommen nach W. H. Simon (Amer. Journ. of Science **39**, 38) weit verbreitet zinkhaltige Thone mit 35 bis 56 Proc. Zn vor, deren Handelswert ein hoher ist.

Ferro-Goslarit, ein Zink-Eisensulfat beschreibt Weller, ebend. **41**, 212; Zinksulfid von Cherokee, Kansas, Robertson ebend. **40**, 161.

J. Weeren gelangt (Ber. **24**, 1785) auf Grund ausführlicher Versuche zu der Annahme, dass chemisch reines Zink, sowie andere Metalle deshalb unlöslich in Säuren sind, weil sie im Momente des Eintauchens in dieselben von einer verdichteten Wasserstoffatmosphäre umgeben werden. Im luftverdünnten Raume wird in der That bedeutend mehr Zink gelöst, als unter gewöhnlichen Bedingungen.

Fig. 10.



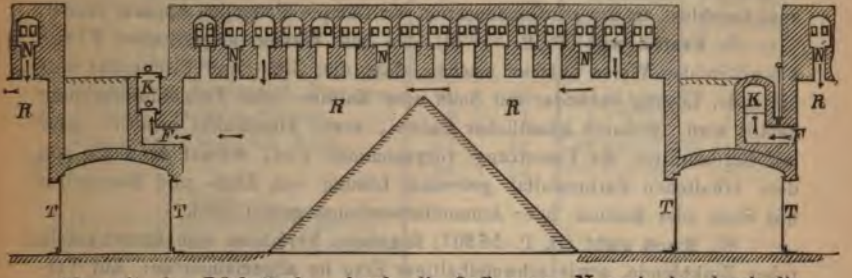
Technisches.

A. Hawel beschreibt (D. P. 57385)

folgende Einrichtung an Zinkdestillieröfen (Fig. 10): Je zwei vorn geschlossene Muffelvorlagen *B* sind in eine darüber befindliche hinter der Ofenstirnwand gelegene, durch einen leicht auswechselbaren Façonstein geschlossene Kammer *G* geleitet, und die Ableitung der dabei auftretenden Gase erfolgt durch den verticalen Ballon *F* in den Canal *J*, welcher ebenfalls durch einen auswechselbaren Formstein geschlossen ist. Hierdurch soll das Ausbringen an Zink vermehrt und das Entweichen schädlicher Gase vermindert werden.

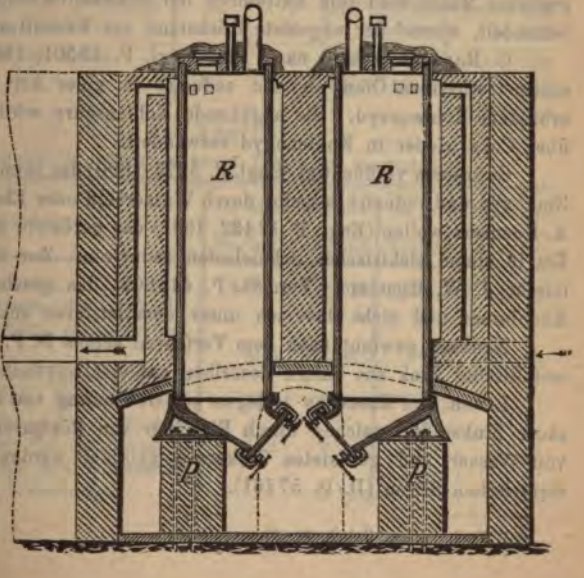
Um den beim Entleeren von Zinkdestillirofenmuffeln entstehenden Rauch zu beseitigen, wird nach C. Palm (D. P. 59018) Rauch gleich-

Fig. 11.



zeitig mit den Rückständen durch die Oeffnungen *N* nach der durch die Thüren *T* abgeschlossenen Räumaschenrösche *R* geleitet, aus welcher er durch den Fuchs *F* in den Canal *K* gelangt. Dieser nimmt den Rauch von beiden Ofenseiten auf, um ihn an einen Sammelcanal oder direct an die Esse abzugeben.

Fig. 12.



Ein von Grützner und Köhler (D. P. 54875) angegebener Apparat zur Condensation der beim Betriebe der Zinkdestillieröfen auftretenden metallischen Dämpfe bewirkt diese in ausgemauerten mit Wasserkühlung versehenen

Bassins. Seine Anwendung empfiehlt sich besonders in Verbindung mit dem von denselben Erfindern (D. P. 58026) construirtem Zinkdestillirofen (Fig. 12) mit stehenden Retorten *R* ohne Kappengewölbe, an denen vier, sechs und mehr radial zum Mittelpunkte des Ofens stehende, von einem gemeinschaftlichen Rauhmauerwerk umschlossene Schachtabteilungen elliptischen Querschnitts, welche um einen im Mittel des Ofens stehenden gemeinschaftlichen Heizkörper gruppirt sind, und deren innere Schachtfuttermauer durch die Abgase geheizt wird, angeordnet sind. Der untere schräge, die Entleerungsmündung besitzende Teil der Retorten *R* ist je mit besonderen Pfeilern *P* verankert. Jede Retorte ist oben mittelst Deckels verschlossen, der ausser einem Schauloch eine verschliessbare Oeffnung für die Beschickung, sowie eine solche zum Anschluss an den zur Condensation der Dämpfe dienenden Apparat besitzt.

G. Krause will (D. P. 55679) den mit Wasser ausgelaugten Flugstaub in der Weise nutzbar machen, dass die, Zink- und Eisensulfat enthaltende, Lösung entweder mit Soda oder Kalium- oder Ammoniumcarbonat gefällt wird, wodurch künstlicher Galmei, sowie Alkalisulfat resultirt, oder mit Bariumnitrat die Umsetzung vorgenommen wird, worauf dann die von dem erhaltenen Bariumsulfat getrennte Lösung von Zink- und Eisennitrat mit Soda oder Kalium- oder Ammoniumcarbonat gefällt wird.

W. Minor giebt (D. P. 56307) folgendes Verfahren zum Entschwefeln roher Zinkblende, sowie schwefelhaltiger Erze im allgemeinen an: Zur Verminderung einer Entwickelung von schwefliger Säure werden die Erze mit dolomithaltigem Galmei, Dolomit oder einem andern Oxyd bezw. Hydrat der alkalischen Erden geglüht, wobei die Sulfide der letzteren entstehen. Die geglühte Masse wird zum Extrahiren der Schwefelverbindungen mit Wasser behandelt, worauf der ungelöste Rückstand zur Verhüttung gelangt.

C. Rabache röstet nach dem Engl. P. 19501, 1889 die Zinkerze in einem rotirenden Ofen ab und reducirt in einer Art von Cupolofen mit erhitztem Kohlenoxyd. Die abgehende Kohlensäure wird durch Ueberleiten über Coks wieder in Kohlenoxyd verwandelt.

G. Simonin verflüchtigt (Engl. P. 3275, 1890) das beim Rösten entstehende Zinkoxyd und reducirt dasselbe durch Wasserstoff oder Eisen. F. Parker und A. Robinson wollen (Engl. P. 12432, 1891) das geröstete mit Kohle gemischte Erz in einem elektrischen Schmelzofen reduciren. Zur Reinigung von Zink mischt J. W. Richards (Ver. St. P. 448802) das geschmolzene Metall mit Aluminium und zieht das sich unter dem letzteren ansammelnde Zink ab.

Nahnsen gewinnt nach dem Verfahren seines D. P. 46753 [1]) jetzt auch metallisches Zink aus Salzen desselben auf elektrolytischem Wege.

Lange und Kossmann zerlegen zur Gewinnung von Zink und Schwefelsäure Zinksulfit, welches durch Einleiten von Röstgasen in eine Mischung von Wasser und gerösteten Zinkerzen gebildet werden kann, durch den elektrischen Strom (D. P. 57761). C. Friedheim.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 12, 57.

Statistik.

I. Im Jahre 1890 wurden im Deutschen Reich producirt:

Staaten und Landestheile	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben: als Hauptproduct	als Nebenproduct	Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
Zinkerze.				
I. Preussen.				
Prov. Schlesien	35	1	635 538 000	17 272 936
„ Hannover	—	2	8 282·590	1 223 864
„ Westfalen	5	21	38 849·318	1 366 613
„ Hessen-Nassau	1	5	15 448·729	1 031 594
„ Rheinland	19	11	59 743·353	2 480 408
Zusammen Königreich Preussen	60	40	757 861·990	23 375 415
II. Uebrige deutsche Staaten	2	1	1 575·226	40 579
Zusammen Deutsches Reich	62	41	759 437·216	23 415 994
Im Jahre 1889	54	52	708 828·663	17 689 979
Zink.				
Blockzink (einschliessl. des zu Blechen, Zinkweiss oder Zinkwaaren verwendeten).				
I. Preussen.				
Prov. Schlesien	21	1	88 813·981	39 252 967
„ Westfalen	2	—	13 094·197	6 153 271
„ Rheinland	5	—	37 147·602	26 890 200
Zusammen Königreich Preussen	28	1	139 055·780	62 296 438
II. Uebrige deutsche Staaten	—	2	210·100	96 271
Zusammen Deutsches Reich	28	3	139 265·880	62 392 709
Im Jahre 1889	29	3	135 974·049	49 334 620

II. Ein- und Ausfuhr.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1891 die Einfuhr	Ausfuhr	im Jahre 1890 die Einfuhr	Ausfuhr
an Zink, rohem; Bruchzink	79 693	578 726	86 253	574 989
„ gestrecktem, gewalztem, dto. auch abgeschliffenem, polirtem, verkupfertem etc.	405	154 885	812	162 245
„ Zinkwaaren, groben unlackirten; Druckplatten aus Zink; Zinkdraht etc.	482	3 400	725	4 307
„ Zinkwaaren, feinen; allen lackirten etc.: mit Ausnahme von Spielzeug	822	9 203	1 066	9 143
„ Spielzeug aus Zink, mit Ausnahme der musikalischen Instrumente	29	2 112	14	1 911

VI. Zinn.

K. Dalmer bespricht in den Erläuterungen zur geologischen Specialkarte des Königreichs Sachsen, Altenberg-Zinnwald, die geologisch viel discutirte Frage nach den Beziehungen zwischen Zinnerzlagerstätten und Granit-eruptionen (im Auszug Chem. CBl. 1891, **2**, 79), D. T. Day, das Vorkommen des Zinns in den Ver. Staaten (N. Jahrb. für Min. 1891, **2**, 237).

Um das Zinn aus Schlacken zu gewinnen, werden diese nach Campion (Engl. P. 2057, 1890) mit Laugerückständen der Alkalifabrikation gemengt und event. nach Formung zu Briquettes in einer Art von Cupolofen verschmolzen, worauf die Raffinirung mittelst Eisenoxyd in einem besonderen Ofen und die Reinigung durch Schmelzen mit Natriumnitrat erfolgt.

Aus Weissblechabfällen wollen nach D. P. 56713 Bertsch & Harmsen das Zinn gewinnen, indem sie dieselben mit geschmolzenem Kali- oder Natronsalpeter erhitzen, wobei das Zinn zu Zinnoxydul und Zinnoxyd oxydirt wird, während die Nitrate in die Nitrite übergehen.

Bonnet behandelt (Ver. St. P. 459034) dieselben zu gleichem Zwecke in einem rotirenden Cylinder mit Alkalilösung unter Durchleitung von erhitzter Luft und fällt das Metall aus den gebildeten Stannaten mittelst schwefliger Säure. Berton lässt die Abfälle in einer Lösung von Chlorat oder Nitrat und Salzsäure stehen, entfernt dann das Eisen und fällt das Zinn entweder elektrolytisch oder durch ein Alkali- oder Erdalkalicarbonat. (Engl. P. 15174, 1890).

Zur Herstellung einer von G. Stöckel (D. P. 56241) erfundenen als Ersatz für Lötzinn dienenden Legirung wird zuerst (für 100 kg Legirung) $^1/_2$ kg bestes Kupfer in einem Tiegel zum Schmelzen gebracht. Unter stetem Umrühren werden nach und nach 7 kg Antimon hinzugefügt, worauf die Temperatur allmälig von 1200° auf 600° ermässigt wird. Der stets flüssig zu erhaltenden Mischung werden hierauf unter fortwährendem Umrühren erst $24^1/_2$ kg Zinn und dann 28 kg Blei zugesetzt. Sobald die flüssige Masse anfängt, eine blanke Oberfläche zu zeigen, wird sie in Formen gegossen.

C. Friedheim.

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1891 die		im Jahre 1890 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Zinn, rohem; Bruchzinn	90 810	4 098	90 126	5 734
„ dto. gewalztem, auch abgeschliffenem, polirtem vernickeltem, gefirnisstem oder lackirtem	114	380	72	319
„ Zinnwaaren, groben unlackirten; Druckplatten aus Zinn; Zinndraht .	80	1 865	78	1 167

Waarengattung	im Jahre 1891 die		im Jahre 1890 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Zinnwaaren, feinen; allen lackirten etc. mit Ausnahme von Spielzeug .	634	6 821	856	7 306
„ Spielzeug aus Zinn, mit Ausnahme der musikalischen Instrumente . .	12	280	15	203
„ Quecksilber	5 166	619	6 022	473

VII. Nickel und Kobalt, Mangan, Chrom, Platin.

Nickel und Kobalt. In Iron **38**, 402 wird die Gewinnung von Kobalt und Nickel aus manganhaltigen Erzen, wie dieselbe von Malétra auf den Werken der Société de produits chimiques ausgeführt wird, beschrieben.

W. Stahl (D. P. 58417) unterwirft arme Kobalterze nach der sogenannten Todtröstung mit Kochsalz unter Zuschlag von Kiesen (Eisenkies) der chlorirenden Röstung. Das entstandene Kobaltchlorid wird dann dem Röstgut durch schwach saures Wasser entzogen.

Zur Gewinnung von Nickel behandelt Ludwig Mond (D. P. 57320) Nickelerze oder andere nickelhaltige Stoffe zuerst so, dass das Nickel in Oxydul übergeführt wird, worauf letzteres durch geeignete Reductionsmittel (Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff) bei einer zwischen 350 und 400° liegenden Temperatur zu Metall reducirt wird. Darauf wird das nunmehr feinverteilte Nickel bei einer zweckmässig unter 150° liegenden Temperatur mit Kohlenoxyd behandelt. Es bildet sich flüchtiges Nickelkohlenoxyd,[1]) welches bei etwa 180° in erhitzten Röhren oder Kammern in Nickel und Kohlenoxyd zerlegt wird.

Um Gegenstände zu vernickeln, wendet L. Mond (D. P. 57637) gleichfalls Nickelkohlenoxyd an: Man erhitzt die Gegenstände, welche reine Oberflächen haben oder vorher mit Graphit überzogen werden, und bringt dieselben mit den Dämpfen des Nickelkohlenoxyds, welche vorteilhaft mit indifferenten Gasen verdünnt sind, in Berührung, oder man taucht die erhitzten Gegenstände in die flüssige Verbindung bezw. deren Lösung in Benzol, Petroleum etc. Das Nickel beginnt, sich auf den in die flüssige Verbindung oder deren Lösung eingetauchten Gegenständen bei etwa 60 bis 70° und im Dampfe derselben bei etwa 150° abzuscheiden; die genaue Temperatur, bis zu welcher die Gegenstände erhitzt werden müssen, hängt von der gewünschten Dicke, Farbe, Natur des Ueberzuges und ebenso von der Grösse, Natur etc. des Gegenstandes ab. Um Bleche herzustellen, werden glatte, gerade oder

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 73.

schwach gekrümmte Flächen, die durch vorheriges Einreiben mit Graphit vor dem zu festen Anhaften des Nickels geschützt sind, zum Abscheiden des Nickels und für Röhren, Stäbe oder hohle Cylinder, ebenfalls mit Graphit oder einem anderen geeigneten Material überzogen, angewendet.

Mangan. Im Gouvernement Ekatarinoslaw finden sich nach Kosowski reichhaltige ausgedehnte Manganerzlager (Z. Kryst. **18,** 635).

Zur Trennung von Mangan und Zink wenden Jannasch und Gregory stark ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd nach Zusatz von Chlorammonium an (J. pr. Ch. **43,** 402); Blum bestimmt (Z. anal. Ch. **30,** 284) das Mangan volumetrisch mittelst Ferrocyankaliums.

Chrom. Haeussermann benutzt (Chem. Z. **15,** 1601) zum Aufschliessen des Chromeisensteins mit Gemenge von Kaliumcarbonat und Natronhydrat, laugt aus, säuert mit Schwefelsäure an und titrirt mit Eisenoxydulsulfat.

Platin. W. C. Heraeus berichtet über Platin-, Iridium- sowie Platin-Rhodium-Legirungen. A. Joly und E. Leidié besprechen (Cr. **112,** 1259) die Trennung der Platinmetalle, besonders die des Palladiums und Rhodiums bei Gegenwart anderer Metalle. C. Friedheim.

Statistik.

1. Production an Erzen im Deutschen Reiche im Jahre 1890.

Erz bezw. Metall	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben		Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
	als Hauptproduct	als Nebenproduct		
1. Zinnerze	1	1	102·130	117 069
Im Jahre 1889	2	1	119·840	131 268
2. Quecksilbererze	—	—	—	—
3. Kobalt-, Nickel- und Wismuterze.				
I. Preussen	2	4	683·650	44 589
II. Sachsen	7	2	292·717	592 762
Zusammen Deutsches Reich	9	6	976·367	637 351
Im Jahre 1889	9	7	792·534	500 235
4. Antimon- und Manganerze.				
I. Preussen.				
Prov. Hessen-Nassau	11	2	29 865·493	587 145
„ Rheinland	4	1	10 254·303	136 208
Uebriges Preussen	1	—	11·440	3 432
Zusammen Königreich Preussen	16	3	40 131·236	726 785
II. Sachsen-Coburg-Gotha	21	—	722·343	41 192
III. Uebrige deutsche Staaten	10	3	988·820	17 842
Zusammen Deutsches Reich	47	6	41 842·399	785 819
Im Jahre 1889	46	9	45 168·156	947 419
5. Arsenikerze	3	3	2 654·815	128 232
Im Jahre 1889	3	2	2 667·960	123 420
6. Uran- und Wolframerze	1	2	41·824	37 096
Im Jahre 1889	1	4	45·478	54 471

2. Hüttenproduction im Deutschen Reiche im Jahre 1890.

Erz bezw. Metall	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben		Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
	als Hauptproduct	als Nebenproduct		
1. Nickel und nickelhaltige Nebenproducte, Blaufarbwerkproducte, Wismut (Metall) und Uranpräparate	5	6	934·174	5 488 277
Im Jahre 1889	5	7	781·439	4 706 521
			Kilogramm	
2. Cadmium (Kaufwaare)	—	6	4 157·00	15 154
Im Jahre 1889	—	6	5 067·00	17 745
			Tonnen zu 1000 kg	
3. Zinn (Handelswaare)	2	—	63·874	123 550
Im Jahre 1889	3	—	63·293	120 383
Zinnsalz (Chlorzinn)	1	1	139·288	126 927
Im Jahre 1889	1	1	473·410	391 505
4. Antimon und Mangan (Antimon-, Zinn- und Bleilegirungen, Mangankupfer, Manganmetall und Manganbronze)	—	—	—	—
Im Jahre 1889	1	1	176 648	117 780
5. Arsenikalien.				
I. Preussen	3	—	817·018	164 433
II. Sachsen	—	3	1 349·628	424 532
Zusammen Deutsches Reich . .	3	3	2 166·646	588 965
Im Jahre 1889	3	4	1 929·415	506 321

VIII. Eisen.

A. Allgemeines.

a) Geschichtliches. In der Versammlung des Ver. deutscher Eisenhüttenleute in Siegen am 21. und 22. Juni 1891 wurde über die Fortschritte der Eisenindustrie im Siegerlande seit 1875 berichtet. (St. u. E. **11**, 611.) Es betrug:

	1874	1890
Die Förderung von Eisenerzen	660294 t	1522220 t
Die Roheisenerzeugung	171680 t	476124 t
Die Menge der fertigen Schweisseisenfabrikate	50175 t	63999 t
Die Menge der Rohluppen und sonst. Halbfabrikate . .	12386 t	16378 t
Die Erzeugung von geschmiedetem Eisen	?	8617 t

Mitteilungen über Stahl- und Eisenschmiederei im Siegenschen in früheren Zeiten macht Fr. Klein (St. u. E. 705).

Nach dem Archiv für Eisenbahnfahrwesen No. 3, 1891 waren auf der Erde Ende 1889 im Betrieb 595767 km Eisenbahnen, von denen etwa 250000 km in den Jahren 1880 bis 1889 entstanden sind.

Nach Haarmann wird das Holz bei der Verwendung zum Oberbau immer mehr durch Eisen verdrängt. Während 1880/81 nur 8·7 Proc. der Schwellen auf den deutschen Bahnen von Eisen waren, sind es 1890/91 schon 30·2 Proc. (St. u. E. **12,** 173).

In St. u. E. **11,** 390 und 730 berichtete Wedding über die amerikan. Werke Sparrows Point und die grossartigen Südwerke der Illinois Stahlgesellschaft. Ueber die Entwickelung der nordamerikanischen Eisenindustrie giebt das in 11. Auflage erschienene Werk von James M. Swank ausführlich Aufschluss. Infolge der Mac Kinley-Bill sind in den Ver.-St. bereits 20 Werke für Weissblech in Betrieb gekommen und 10 im Bau, während früher kein einziges vorhanden war, dagegen sämtliches Weissblech vom Auslande bezogen wurde (St. u. E. **12,** 305).

Nach Kupelwieser (Oe. Z. 1891, S. 495) hat sich die Flusseisenerzeugung in Oesterreich-Ungarn von 21 t im Jahre 1863 auf 28991 t im Jahre 1870. 134218 t in 1880 und 499600 t in 1890 gehoben. Der basische Process lieferte 1879 zuerst 3500 t, 1890 aber 326000 t, also fast zwei Drittel der ganzen Erzeugung. — Auf dem grössten Eisen- und Stahlwerke Schwedens Stora Kopperbergs Bergslags Actiebolag in Falun sind die ersten 3 basischen Converter angelegt (Jern. Kont Ann. 1891, S. 231).

Lürmann's Bericht über die Einführung seiner Schlackenform in Deutschland ist lehrreich für die Beurteilung der Entwickelung des Patentwesens (St. u. E. **11,** 553).

b) Eigenschaften des Eisens. Umfassende Versuche sind gemacht, um festzustellen, wie weit Flusseisen zu Eisenconstructionen, besonders im Brückenbau, verwendet werden darf.

Mehrtens berichtet über seine beim Bau der Eisenbahnbrücken in Dirschau und Marienburg mit der Verwendung von Martinflusseisen gemachten Versuche und Erfahrungen (St. u. E. **11,** 707). Es ist dort vorgeschrieben für:

Flacheisen, Bleche und Formeisen	40–45 kg Zugfestigkeit,	20 Proc.	Dehnung,
Formstahl (Flussstahlguss) . . .	45–55 „ „	8 „	„
Nietflusseisen	36–40 „ „	25 „	„

Die mittlere Zusammensetzung ist für das verwendete Metall von

40–45 kg	Festigkeit	0·183 C,	0·480 Mn,	0·020 Si,	0·034 S,	0·055 P,
45–55 „	„	0·350 „	0·605 „	0·250 „	0·043 „	0·075 „

Die Versuche hatten durchweg sehr günstige Ergebnisse und zeigten, dass das Martinflusseisen nicht nur das Schweisseisen ersetzen kann, sondern ihm auch für die meisten Zwecke überlegen ist. Auch das Thomaseisen hat sich so bewährt, dass kein Anstand genommen wird, die Fordonbrücke etwa zur Hälfte (4500 t) aus Martineisen der Gutehoffnungshütte in Oberhausen und zur anderen Hälfte (5500 t) aus Thomaseisen des Aachener Hütten-Actien-Vereins zu Rote Erde zu erbauen.

Andere Sachverständige sind freilich der Ansicht, dass das Martinflusseisen zuverlässiger und dem Thomasflusseisen überlegen ist (Krohn, St. u. E. **11,** 807; Stöckel, daselbst **12,** 20). Jedenfalls ist bei Verwendung von Thomaseisen auf eingehende Untersuchung jeder einzelnen Charge zu sehen.

B. Krohn (St. u. E. **11**, 807) empfiehlt Erhöhnng der zulässigen Beanspruchung des guten Flusseisens gegenüber dem Schweisseisen um 25 Proc., also statt 700 kg für Brückenbauten 875 kg, und für ruhend belastete Constructionen statt 1000 kg etwa 1250 kg pro qcm, wobei eine wesentliche Materialersparniss erreicht wird.

Nach den neuen französischen Vorschriften für die Prüfung eiserner Brücken (Ann. ind. 1891 December, S. 778) soll die zulässige Inanspruchnahme für 1 qmm Querschnittsfläche (nach Abzug von Nieten und Bolzenlöchern) in keinem Brückenteile selbst im ungünstigen Falle seiner Beanspruchung unter Berücksichtigung der gefährlichsten Lastlage und aller Nebeneinflüsse mehr betragen als nachfolgend angegeben:

Gusseisen auf Zug beansprucht	1·50 kg
„ „ Biegung „	2·50 „
„ „ Druck „	6·00 „
Schweisseisen auf Zug oder Druck beansprucht	6·50 „
Flusseisen	8·50 „

Für Fahrbahnteile unter den Schienen:

Schweisseisen auf Zug oder Druck beansprucht	5·50 kg
Flusseisen	7·50 „

Für abwechselnd gezogene und gedrückte Teile:

Schweisseisen auf Zug oder Druck beansprucht	4·00 kg
Flusseisen	6·00 „

Unter Hinzurechnung der grössten aus dem Winde herrührende Spannungen dürfen die Inanspruchnahmen um 1 kg höher sein als angegeben.

Für Hauptträger von Brücken mit mindestens 30 m Spannweite werden höhere Ziffern, und zwar für Schweisseisen bis 8·5 kg, für Flusseisen bis 11·5 kg zugelassen. Proben mit Stäben von 200 mm Länge sollen folgende Mindestwerte für Dehnung und Zugfestigkeit ergeben:

Bezeichnung der Stücke		Dehnung in Procenten	Zugfestigkeit kg/qmm
Gewalztes Schweisseisen	Formeisen u. Bleche, Längsfaser . .	8	32
	Bleche, Längsfaser	8	32
	Querfaser	0,5	28
Gewalztes Flusseisen		22	42
Schweisseiserne Niete		16	36
Flusseinerne „		28	38

Friedr. Krupp in Essen verwendet weiches Martineisen unbedenklich zu Kesselblechen unter folgenden Vorschriften:

für Feuerbleche	34—40 kg	Festigkeit lang und quer,	25 Proc. Minimaldehnung
„ Mantelbleche . . .	36—42 „	„ „ „ „	22 „ „
„ Bleche bis 24 mm Dicke, welche von Feuergasen nicht bestrichen werden	39—45 „	„ „ „ „	20 „ „
„ desgl. über 24 mm dick	38—44 „	„ „ „ „	20 „ „

Zu Nieten wird Schweisseisen grau sehniger Textur von 38 kg Festigkeit und 20 Proc. Dehnung genommen (Mitt. a. d. Praxis des Dampfkessel- und Dampfmaschinenbetriebes No. 1, 1892). Für die Verwendung von Martin-Flusseisen zu Eisenbahnbrücken hat die österreichische Regierung

eine Bruchfestigkeit von 35—45 kg auf das qmm und 28—22 Proc. Dehnung vorgeschrieben, für Flusseisen zu Nieten 35—40 kg Festigkeit und 32—26 Proc. Dehnung. Das Material ist schon bei der Erzeugung auch in Bezug auf seine Härtbarkeit und Sprödigkeit zu prüfen (Z. d. Oesterr. Ing. V. No. 7, 1892). Ueber das Verhalten des Flusseisens in grosser Kälte hat Mehrtens (St. u. E. **12**, 196 und 220) Versuche gemacht, welche ergaben, dass nach mehrstündiger Abkühlung der Probestreifen deren Festigkeitseigenschaften nicht abnahmen.

Ueber die kritischen Punkte der Eisenlegirungen nach den Untersuchungen Osmond's berichtet Friedr. C. Müller (St. u. E. **11**, 634): der Schmelzpunkt des reinen Eisens beträgt nur etwa 1500°; weisses schwedisches Roheisen mit 4·1 C, 0·22 Si, 0·12 Mn erstarrte bei 1085°. Die reinen Kohlenstofflegirungen mit 0·1; 0·3 und 0·9 C schmelzen bei bezw. 1475, 1455 und 1410°; 10proc. Siliciumeisen mit 2·38 C. schmolz bei 1130°; Eisen mit 0·15 C; 0·20 Si und 5·8 Al bei 1475°; 80proc. Ferromangan erstarrt bei 1210°; 20proc. schmilzt bei 1083°; 60proc. bei 1145°.

c) Eisenlegirungen. Eine Legirung von Eisen mit Aluminium und Titan, welche die Pittsburg Reduction Company darstellt, soll in gewalztem oder sonst bearbeitetem Zustande eine grosse Härte besitzen, so dass sich daraus Schneidwerkzeuge, fast so gut wie solche aus Werkzeugstahl herstellen lassen (Eng. a. Min. J., St. u. E. **11**, 868).

Hadfield hebt hervor, dass schon ein Gehalt von 0·5 Proc. Al die Dünnflüssigkeit des Eisens sehr beeinträchtigt.

Die Tacony Iron and Metal Comp. wird den oberen 65 m hohen eisernen Teil eines Turmes, der bis zu 102 m aus Stein aufgeführt ist, elektrolytisch mit Aluminium plattiren (Ir. A.).

Die Comp. des Hauts Fourneaux etc. fertigt eine Legirung von kohlenstoffarmen (0·4 Proc.) Stahl mit 1 Proc. Chrom und 2 Proc. Nickel zu Panzerplatten, Kanonen und Geschossen an (St. u. E. **12**, 349).

Ueber zahlreiche Versuche mit Panzerplatten und Geschossen aus Nickeleisen und anderen Legirungen berichtet St. u. E. **12**, 213. Ueber Manganstahl berichtete H. M. Howe. Sobald der Mangangehalt $2\frac{1}{2}$ Proc. überschreitet, vermindert sich die Festigkeit und Dehnbarkeit, während die Härte wächst. Steigt der Gehalt über 6 Proc., so wachsen Festigkeit und Dehnbarkeit, deren Maximum bei 14 Proc. erreicht wird, während die Härte langsam abnimmt. Steigt der Gehalt an Mn über 15 Proc., so wird die Dehnbarkeit plötzlich geringer, während die Festigkeit nahezu dieselbe bleibt. Wenn der Mangangehalt 18 Proc. überschreitet, nimmt auch diese plötzlich ab. Seine ausserordentliche Zähigkeit und Härte bei richtiger Legirung und Behandlung scheint den Manganstahl sehr geeignet zu Panzerplatten und anderen Verwendungen, z. B. zu Wagenrädern zu machen (St. u. E. **11**, 993); dazu kommt, dass Manganerze nicht annähernd so theuer als Nickel- und Chromerze sind.

B. Analytisches.

Kohlenstoff. Ueber eine abgeänderte Form des Winkler'schen Apparates zur Kohlenstoffbestimmung berichtet O. Vogel in St. u. E. **11,** 486, L. Rüger über Kohlenstoffbestimmung nach einer modificirten Jüptner'schen Methode (das. **11,** 581), welche nur 45 Minuten Zeit erfordert; Lunge und Marschlewski über einen neuen Apparat zur gasvolumetrischen Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen, den C. Desaga in Heidelberg anfertigt. An Reagentien werden hierbei gebraucht: gesättigte neutrale Kupfervitriollösung; Lösung von 100 g Chromsäure in 100 g Wasser; Schwefelsäure von 1·65 bezw. 1·71 Vol.-Gew. mit Chromsäure gesättigt; reine Schwefelsäure von 1·10 Vol.-Gew. und Wasserstoffsuperoxyd (St. u. E. **11,** 666). Calorimetrische Proben werden von J. A. Rossi besprochen (St. u. E. **11,** 927).

Silicium. Nach Rossi ist die am meisten benutzte Methode der Siliciumbestimmung die von Th. Drown: 3 g Eisen werden mit 40 cbcm Wasser und 10 cbcm Salpetersäure 1 übergossen, nach dem Auflösen 20 cbcm concentrirte Schwefelsäure zugesetzt und wird bis zum Eintreten von Schwefelsäuredämpfen eingedampft, hierauf werden 4—5 cbcm Schwefelsäure und etwas Wasser zugegeben, filtrirt und erst mit 10proc. Salzsäure, dann mit reinem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. — Man glüht auch 1 g Eisen $^1/_2$ Stunde mit Kaliumbisulfat in Rotglut, bringt die Schmelze in Lösung und filtrirt die Kieselsäure ab.

Phosphor. C. Reinhardt nimmt bei Roheisen 2 g oder, wenn dasselbe mehr als 1 Proc. P enthält, 1·0 bis 0·5 g, löst mit 60 cbcm Salpetersäure 1·2, fügt dabei allmälig bei grauem Eisen 10 cbcm, bei weissem 20 cbcm., bei Ferromangan 30 cbcm Permanganatlösung zu, filtrirt, nimmt dann soviel Flüssigkeit, als 0·2 g Roheisen entspricht, in den Fällungskolben, setzt 10 cbcm Ammoniumnitratlösung zu, erhitzt auf 70°, fügt dann 10 cbcm Molybdänlösung zu, giesst nach 1 bis 2 Min. Schwenken und folgendem Absetzen in die Schleudergläser und schleudert 2 Min. bei 1200 Umdrehungen in der Min. (Chem. Z. 1891, 450). Ueber die Glaser'sche Methode der Phosphatanalyse wird in St. u. E. **11,** 670 berichtet, über densimetrische Bestimmung von Phosphor von E. E. Metz in der Z. f. anal. Ch. 1891, 200.

C. Malot löst den auf gewöhnlichem Wege erhaltenen Magnesianiederschlag auf dem Filter mit Salpetersäure 1·2 und titrirt die Phosphorsäure mit salpetersaurem Urannitrat. Zur Ermittelung des Endpunktes dient die Eigenschaft des Uranoxyds, mit Cochenilletinctur, von der 2—3 Tropfen zugesetzt werden, einen grünen Lack zu bilden. Jeder Tropfen der zugesetzten Uranlösung verursacht einen blaugrünen Niederschlag, welcher aber beim Umschütteln so lange verschwindet, bis alle Phosphorsäure ausgefällt ist, dann aber bleibt (Chem. N., St. u. E. **12,** 330).

Ueber das Fällen von Phosphor aus Eisenlösungen schreibt R. Hamilton (Iron 1891, 533) und über Phosphorbestimmung A. J. Rossi (St. u. E. **11,** 760).

Schwefel. v. Reis benutzt einen von F. Wiggert eingerichteten Ap-

parat zum Freimachen und Oxydiren des Schwefels, fällt diesen in genau neutralisirter heisser Lösung mit einer Lösung von Bariumnitrat (70 g im Liter), kocht etwa 1 Minute, setzt etwas verdünnte Salzsäure zu und lässt absetzen. Nach 15 Minuten ist die Flüssigkeit klar und der Niederschlag vollständig abgesetzt. Auf diesem Wege sollen 8 Schwefelbestimmungen in weniger als 2 Stunden fertig worden (St. u. E. **11,** 480).

Nach Rossi ist die in Frankreich meist gebrauchte Methode: Lösung des Eisens in Salzsäure und Auffangen der Gase in Bromsalzsäure, welche nach der Absorption in eine Porcellanschale gebracht, mit etwas Soda versetzt und zur Trockne eingedampft, dann mit etwas Wasser und Salzsäure gelöst und mit Chlorbarium ausgefällt wird.

Mangan. L. Blum löst 5 g Manganerze mit nicht zu viel Eisen in conc. Salzsäure, verdünnt auf 250 cbcm, nimmt davon 50 cbcm und setzt dazu 20 cbcm kalt gesättigte Salmiaklösung, 30 cbcm Weinsäurelösung (1:2) und zuletzt Ammoniak in starkem Ueberschuss. Hierauf wird zum Sieden erhitzt, und eine Lösung von Kaliumferrocyanür so lange zugesetzt, bis ein Tropfen der Lösung mit conc. Essigsäure auf einer weissen Porcellanplatte zusammengebracht eine Blaufärbung erkennen lässt, ein Zeichen, dass alles Manganoxydul ausgefällt ist, während das Eisen in Lösung bleibt (Z. anal. Ch. 1891, 284). Ueber die Bestimmung des Mangans nach der Chlorat- und Permanganat-Methode finden sich Abhandlungen und Entgegnungen in St. u. E. **12,** 28 und 290 von v. Reis und anderen und in der Chem. Z. von Hampe. St. u. E. **11,** 926 und 927 bringt Mitteilungen von G. L. Norris und A. J. Rossi über Manganbestimmungen.

Verschiedenes. Zur schnellen Ausführung von Schlackenanalysen empfiehlt R. Namias folgendes Verfahren: 1 g sehr fein gepulverte Schlacke wird mit kohlensaurem Natron-Kali aufgeschlossen, in Salzsäure gelöst, zur Trockne gedampft, die Kieselsäure abgeschieden, das Filtrat in gleiche Hälften geteilt. In der einen bestimmt man zunächst Mn nach der Volhard-schen Methode durch Titriren mit Kaliumpermanganat, dann in derselben Flüssigkeit das Eisen nach Zusatz eines Ueberschusses von Salzsäure mittelst Jodkalium und Natriumthiosulfat in Gegenwart von Stärkekleister. Zu der anderen Hälfte der Flüssigkeit setzt man einen Ueberschuss von Natriumbicarbonat, fügt sodann Brom hinzu, erwärmt $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden, versetzt mit Essigsäure in bedeutendem Ueberschuss, dann mit Salmiak und Ammoniak, filtrirt den Niederschlag ab, welcher nach dem Glühen die Menge von $Mn^3O^4 + Fe^2O^3 + Al^2O^3$ ergiebt mit nur sehr geringen Spuren von Kalk oder Magnesia (St. u. E, **11,** 579). Ueber die Bestimmung von Wolfram schreibt Namias (St. u. E. **11,** 757): Die auf gewöhnliche Weise erhaltenen Gemenge von Wolframsäure und Kieselsäure wird mit Ammoniak eine Zeit lang gelinde erwärmt, die Wolframsäure löst sich, die Kieselsäure bleibt zurück. Die erstere wird aus dem Filtrat mit Salzsäure ausgeschieden, gewaschen, geglüht und gewogen. Einfacher ist es, das Gemisch der beiden Säuren zunächst zu wägen, dann in einem Platintiegel im Wasserstoffstrom

½ Stunde schwach zu glühen, wodurch die Wolframsäure reducirt wird. Aus der Gewichtsdifferenz lässt sich nun sowol Wolfram- wie Kieselsäure berechnen.

Neue Apparate zu gasanalytischen Bestimmungen sind: der Apparat von Otto Binder, eine Vereinigung der Bunte'schen Bürette mit dem Absorptionsgefäss von Orsat (Chem. Z. 1891, S. 617); Apparat zur Gasanalyse von Thörner (Chem. Z. 1891, S. 767); das Gravivolumeter von Japp (Chem. Z. 1891, S. 656); das Gasvolumeter von G. Lunge (St. u. E. **11**, 844); der von E. Cramer abgeänderte Thörner'sche Kohlensäureapparat (Thonind. Z., St. u. E. **11**, 846).

Zur elektrolytischen Trennung von Eisen und Aluminium verwenden Drown und Mc. Kenna Quecksilber als Kathode, ein grosses Platinblech als Anode, leiten einen Strom von etwa 2 Ampères 12 Stunden durch die mit Ammoniak nahezu neutralisirte schwefelsaure Lösung zur Ausfällung des Eisens. Zur Lösung wird ein Ueberschuss von Natriumphosphat und 10 g Natriumacetat gefügt, mit Ammoniak nahezu neutralisirt und etwa 1 Stunde lang gekocht. Der entstehende Niederschlag soll die Zusammensetzung 7 Al^2O^3, 6 P^2O^5 haben und demnach 24·14 Proc. Al^2O^3 enthalten (St. u. E. **12**, 125).

Zur Aluminium-Bestimmung im Eisen empfiehlt Rossi 10 g Eisen in einer Muffel bis zur völligen Oxydation zu rösten und nachher mittelst Wasserstoff zu reduciren, wobei das Eisen, aber nicht die Thonerde und Kieselsäure ihren Sauerstoff abgeben. Das Eisen wird mit Chlor verflüchtigt und das zurückbleibende Thonerdephosphat und die Kieselsäure mit dem doppelten Gewicht gebrannten Kalkes in einem Tiegel geschmolzen, gelöst, filtrirt, mit Natriumacetat gefällt, der Rückstand von Thonerde und Phosphorsäure gewogen, die Phosphorsäure bestimmt, so dass die Differenz die Menge Thonerde angiebt. Weiter wird die Methode von A. Carnot angeführt (St. u. E. **11**, 760).

C. Technisches.

1. Darstellung des Roheisens.

a) Rohmaterialien. Buchrucker macht auf die ausgedehnten Manganerzlager im östlichen Hundsrück aufmerksam (St. u. E. **11**, 561). Dieselben werden indess qualitativ wie quantitativ von den Manganerzlagern im Odenwald übertroffen. Die Spat- und Brauneisensteingänge im südwestlichen Voigtlande (Reuss) eignen sich nach Buchrucker zur Einrichtung eines bedeutenden und nutzbringenden Bergbaus. Einzelne Gänge enthalten bauwürdige Mittel von Nickelerzen (St. u. E. **11**, 911). Mitteilungen über das Erzvorkommen von Naverhaugen in Schweden bringt Bg. u. H. Z. 1891. Die Erze haben nach in Berlin gemachten Analysen bis 64·3 Proc. Fe, 0·21 bis 0·50 Proc. P^2O^5, 0·01 bis 0·03 Proc. S. Ein bestimmtes Verhältnis zwischen Eisen- und Phosphorgehalt ist nicht wahrnehmbar, letzterer rührt von eingesprengtem Apatit her.

Die Gewerkschaft Bosnia hat dem Manganbergwerk bei Cevoljanovic zwei neue Werke bei Banjaluka und bei Konjica zugefügt (Oesterr. Ung. Mont. u. Met. Ind. Ztg.). Ebendaselbst finden sich Nachrichten über die Montanindustrie in Griechenland, nach denen die Ausfuhr von Manganeisenerzen, welche 1889 betrug 110 862 t, im Jahre 1890 auf 144 358 t gewachsen ist.

Ueber den Stand des Bergbaus auf Eisenerze im schlesischen Riesengebirge, im Siegerlande und im Lahn- und Dillrevier bringt St. u. E. interessante Nachrichten (**11,** 611 u. 868, **12,** 220), ferner über die Eisenerzförderung in Nordamerika **12,** 76. Aus letzteren geht hervor, dass bei den nordamerikanischen Hochöfen, Walz- und Flusseisenwerken 14 227·892 t einheimische Erze, 652 000 t Walzensinter, Hammerschlag, Rückstände von der Zink- und Schwefelsäuregewinnung etc., 853 573 t eingeführte Erze, zusammen 15 733 465 t Erze verwendet wurden.

Das Ver. St. P. 453 317 von Townsend bezweckt die Trennung magnetischer und nicht magnetischer Erze im Wasserstrom in einer schräg liegenden am einen Ende geteilten Röhre.

b) Hochofenbetrieb. Die Herstellung widerstandsfähiger Wände, besonders für Gestell und Rast ist eine der wichtigsten Tagesfragen. Dieselbe ist an einigen Stellen durch Verwendung von Kohlenstoffziegeln erreicht. Burgers teilt in St. u. E. **12,** 126 mit, dass in Gelsenkirchen der mit Kohlenstoffsteinen im Herde verkleidete Hochofen II seit 1886 im Betriebe steht und ohne Wasserkühlung sich in vorzüglichem Zustande befindet. Bei dem im Mai 1891 angeblasenen Ofen V ist Gestell und die ganze Rast nur mit Kohlenstoffsteinen armirt und hält sich bisher (Januar 1892) ohne jede Wasserkühlung an Gestell und Boden ausgezeichnet. Ungünstigere Ergebnisse, welche an einigen Stellen erhalten sind, waren nach Burgers' Ansichten Folge mangelhafter Bodenconstruction. Im Gestell eines Holzkohlenofens in Kroatien haben sich diese Steine ebenfalls bewährt (Oesterr. Z. f. B. u. Hüttenwesen, St. u. E. **11,** 692), dagegen hat man an andern Orten die Ansicht, dass ein schwächer gekohltes Eisen die Kohlenstoffziegel allmälig auflöst und dieselben nur in ganz garem Betriebe sich gut halten. Es haben deshalb viele Werke von der Verwendung der Steine bereits abgesehen, oder warten mindestens weitere Erfahrungen ab.

Leo empfiehlt sintergebrannte Magnesitsteine zur Ausfütterung des Hochofenherdes, weil dieses Material gegen basische Schlacken vollständig, gegen saure nahezu indifferent ist. In Rombach (Lothringen) hat sich eine solche Verkleidung des Herdes mit 125 mm starken Magnesitsteinen nach Erfahrungen von 17 Monaten Betrieb besser bewährt als früher Kohlenstoffsteine und ist nur halb so teuer als letztere (St. u. E. **11,** 984). Die Schwierigkeiten, welche die geringe Haltbarkeit des feuerfesten Materials verursacht, werden in der Regel am erfolgreichsten durch Wasserkühlung bekämpft. In Amerika, wo die Oefen sehr angestrengt werden, sind viel neue Kühlvorrichtungen construirt, meist Variationen alter deutscher Muster.

(Gaylay im Amer. Inst. of Min. Eng., St. u. E. **12,** 424; Ir. A. vom 2. Juli und vom 20. August 1891). Sorge schlägt vor, nur Gestell und Rast auszumauern, den Schacht des Hochofens aber einzig aus einem berieselten starken Blechmantel herzustellen (St. u. E. **12,** 268).

Es sind noch zu erwähnen: Wedding, über das Eisenhüttenwerk Sparrows Point in St. u. E. **11,** 390 u. 464, ferner über den ausgeblasenen Isabellaofen (St. u. E. **12,** 99); Aufgabevorrichtung (Eng. News v. 28. Febr. 1891, St. u. E. **11,** 465); ein Aufzug für Hochöfen mit selbstthätiger Aufgebevorrichtung (Eng. News vom 28. Februar 1891, St. u. E. **11,** 465); Weinlig, über den Hochofenbetrieb im Siegerlande (St. u. E. **11,** 619); Amerikanischer Hochofenbetrieb (Cleveland Meeting des Amer. Inst. of Min. Eng., St. u. E. **11,** 985); Berechnung des Kalksteinzuschlags und Hochofenschlacken von B. Platz (St. u. E. **12,** 2); Lürmann, das feuerfeste Mauerwerk der Hochöfen und dessen Erhaltung (St. u. E. **12,** 265; Kosmann, die chemische Stellung der Thonerde in Hochofenschlacken (St. u. E. **12,** 270); Lürmann und Schruff, über Hochofenstopfbüchsen (St. u. E. **12,** 221 u. 338.

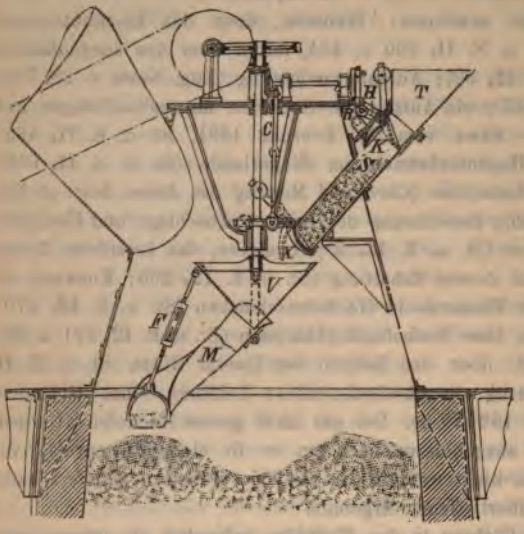
Nach dem Bericht über den Betrieb der Ilseder Hütte, St. u. E. **11,** 368, und **12,** 399, betrug die durchschnittliche Leistung eines Hochofens im Jahre 1891 täglich 183179 kg. Der gar nicht grosse Hochofen III wurde am 22. October 1891 ausgeblasen, nachdem er in einer Hüttenreise von 7 Jahren und 22 Tagen nicht weniger als 414985 t Roheisen geliefert hatte, ein wahrscheinlich unübertroffenes Ergebnis.

Das Hängen der Gichten in den Hochöfen behandelt in interessanter Weise van Vloten. Die Ursache des Hängens wird in massenhafter Kohlenstoffausscheidung gesucht, eine Ansicht, der die meisten Hochofenleute beistimmen, trotz der abweichenden Ansichten einiger Betriebsleiter von Holzkohlenhochöfen (St. u. E. **12,** 114, 336, 528, 582, 668).

Die Aufgebevorrichtung für Schachtöfen (Fig. 13) von F. W. Lührmann in Düsseldorf (D. P. 57164) besteht aus dem Zubringer, dem Verteiler und dem Gasfang. Die Construction des Gasfangs ist aus der Zeichnung ersichtlich; soll ein Centralrohr Verwendung finden, so ist dies unterhalb des Verteilers einzuhängen. Der Verteiler besteht aus einem sich um seine Verticalachse langsam drehenden Trichter *V* mit schräg nach unten verlaufendem, schaufelförmig gestaltetem Auslauf, dessen Lage zum Ofenprofil verändert werden kann. Die Materialien werden demselben in kleinen Mengen möglichst ununterbrochen zugeführt und gleiten während der Drehung in den Ofen, sich gleichmässig in einer genau bestimmbaren Bahn ausbreitend, wobei die gröberen Stücke mehr nach innen oder aussen rollen, die feineren in der Ringbahn bleiben. Durch Veränderung der Länge der Aufhängestange *F*, event. durch das leicht ausführbare Einsetzen eines anders geformten Auslaufs kann der Schüttbahn jede gewünschte Lage ertheilt werden. Der Zubringer besteht aus einem schräg liegenden Schlot *S* mit Verschlussklappen *K* und *X* an beiden Enden und einem Fülltrichter *T*. Ist letzterer mit einem gewissen Quantum Material angefüllt, so wird die vorher ge-

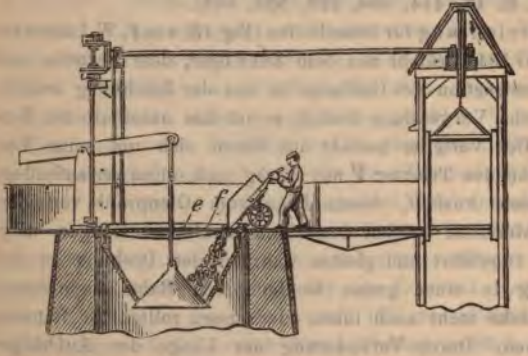
schlossene Klappe *K* durch eine an dem Hebel *H* angreifende Stange *C* gehoben; sie lässt dass Material durchrollen und schliesst sich wieder, nachdem die Stange *C* ausgelöst ist, unter dem Druck des Gegengewichtes. Während dieses Vorganges war die Klappe *X* geschlossen; nun öffnet und schliesst sich dieselbe in gleicher Weise wie *K*; eine dieser beiden Klappen ist also stets geschlossen und damit der Gasaustritt ins Freie verhindert. Zur Ableitung etwa zwischen den Klappen angesammelter geringer Mengen Gas kann ein kleines Rohr *R* benutzt werden.

Fig. 13.



Ein Hochofenbeschickungsapparat von A. E. Brown (Fig. 14) besteht aus einer mit einer Füllöffnung *f* versehenen, über der Ofengicht absatzweise rotirenden Drehscheibe *e*. Diese Drehscheibe *e* kann durch einen festen Deckel ersetzt werden, welcher mit einer Reihe sich nach einander automatisch öffnender Füllöffnungen versehen ist (D. P. 57691).

Fig. 14.



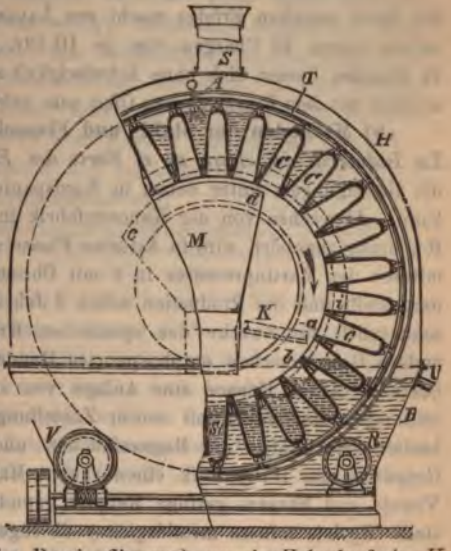
Zu erwähnen sind noch: Windform mit Düsendichtung von Dango & Dienenthal (D. P. 60019); Vorrichtung zum Beschicken von Schmelzöfen mit pulverförmigem Erz von Nennieger (D. P. 57307); Beschickungsvorrichtung für Schachtöfen von Cooner (Ver. St. P. 445850); Verfahren zur Gewinnung eines hochgekohlten Eisens (D. P. 60078); Hochofengicht von Charles Cochrane (Engl. P. 205); Ofendüse von Laugdon (Ver. St. P. 459470).

c) Winderhitzung. Jernkontoret annaler 1891, II bringt Verbesserungen an Wiborgh's Luftpyrometer. Ein Heissgasventil mit Wasserkühlung haben Langer und Cooper (Engl. P. 4225/1891) construirt.

d) Nebenproducte und Schlacken. Nach Hawdon, welcher eine Einrichtung zum Fortschaffen der Schlacke aus der Nähe des Ofens (Ver. St. P. 447683), wesentlich aus einer endlosen Kette von flachen Gefässen bestehend, construirt hat, wird in England eine bedeutende Menge Schlacke zu Weg- und Eisenbahnbauten, zur Mauerstein-Herstellung, zu Beton und dergl. verwendet. In Deutschland ist jedoch die Ausnutzung der Schlacken in erheblich höherem Grade entwickelt, viele Werke setzen ihre sämtliche Schlacke als Schlackensand, Schlackenmehl, Schotter für Wegbauten ab, bedeutende Mengen werden zu Cement, Steinen, Platten verarbeitet. Ueber neuere Schlackenwagen finden sich Mitteilungen in St. u. E. **11**, 370, **12**, 253. Ir. A. vom 24. December 1891.

Eine selbstthätige Vorrichtung zum Abkühlung und Verladen von feurig flüssiger Schlacke von Lührmann in Düsseldorf (D. P. 56386) besteht aus einer eisernen Trommel *T*, welche auf Rollen *R* gelagert ist und vermittelst einer Antriebvorrichtung *V* in langsame rotirende Bewegung versetzt wird. In dieser Trommel ist eine Anzahl conischer Coquillen *C* aus geeignetem Material so eingesetzt, dass sie die Oeffnung nach dem Innern der Trommel kehren, wobei durch passende Dichtungsringe das Eindringen von Wasser in diese verhütet wird. Der untere Teil der Trommel taucht in ein Wasserbassin *B*; der obere von einer an dieses anschliessenden Blechhaube *H* mit Schornstein *S* umgeben, welche bestimmt ist, Dämpfe und Gase abzuleiten. Die Schlacke fliesst zwischen *a*-*b* durch die Rinne *K* in die Coquillen. Letztere bewegen sich nun mit der Trommel in der Pfeilrichtung im Kreise. Bei *A* strömt Kühlwasser aus einer Rohrleitung auf die Böden der Coquillen, diese einhüllend und dann in das Bassin fliessend, wo ein Ueberlaufrohr *U* es ablaufen lässt. Die erstarrten Schlackenklumpen *St*, welche die Form der Coquillen angenommen haben, fallen auf der Strecke *c d* aus diesem in den Sammeltrichter *M*, aus welchem sie dann den für den Weitertransport bestimmten Gefässen überliefert werden (D. P. 56386).

Fig. 15.



Zu erwähnen ist noch: Ackham und Wilson (Engl. P. 11690), Vorrichtung zum magnetischen Ausziehen von Schlacken; Bryan (D. P. 58796), Herstellung einer homogenen Schlacke aus natürlicher Schlacke; Trubanu (Engl. P. 17053/1891), Vorrichtung zum schnellen Abkühlen von Schlacke.

Die Verwendung von Gichtstaub zum Zusammenbacken von Kiesabbränden (D. P. 61062 des Georgs-Marien-Bergwerks- und Hütten-Verein in Osnabrück) erleichtert die Verwendung grösserer Mengen Kiesabbrände ganz erheblich. Es sind grosse Anlagen zur Ausnutzung des Patentes gemacht worden.

2. Erzeugung des schmiedbaren Eisens.

a) Puddelprocess. Die grossen Fortschritte im basischen Martin- und Thomas-Verfahren zur Flusseisenherstellung drängen den Puddelofen immer mehr in zweite Linie.

Einen Puddelofen mit Schaukelherd (Ver. St. P. 457352) hat A. Jones construirt. Der Herd macht, ohne sich zu drehen, eine Wellenbewegung, so dass eine in denselben gelegte Eisenkugel (von der Zusammsetzung des zu erzielenden Productes) im Herd einen Kreis durchläuft und auf diesem Wege alle Eisenpartikelchen aufnimmt und zu einer Luppe zusammenballt.

Ueber die Anwendung des Pietzka'schen Puddelofens in England und die damit erzielten Erfolge macht von Langer Mitteilung. Die besten Resultate waren 23 Chargen von je 10 Ctr. in 24 Stunden, 12 Hitzen in 12 Stunden liessen sich ohne Schwierigkeit erzielen. Pickle's Puddelapparat arbeitet mit dem Pietzka'schen Ofen sehr zufriedenstellend (St. u. E. **12**, 139).

b) Methoden der Stahl- und Flusseisenerzeugung. In der Schrift *La Industria del Acero en el Norte des España* erörtert Franc. Gascue die Bedingungen, unter denen in Nordspanien Flusseisen dargestellt werden kann. Abgesehen von der Kanonenfabrik in Trubia, welche der spanischen Regierung zugehört, wird in Asturien Flusseisen nur in La Felguera (Langreo) mittelst des Martinprocesses in 2 mit Chromeisenstein ausgemauerten Oefen dargestellt und die Production schon 3 Jahre lang ununterbrochen und ausschliesslich für Zwecke des spanischen Kriegsschiffbaues gebraucht. Die andern Oefen machen entphosphortes Handelseisen. In Viscaja besitzt die Sociedad Altos Hornos eine Anlage von zwei sauren Bessemerconvertern und einen Martinofen mit saurer Zustellung, die Gesellschaft Viscaja zwei basische Martinöfen mit Magnesiaböden und einen sauren Martinofen, in Guipúzcoa das Hüttenwerk einen sauren Martinofen. Ausserdem werden in Viscaja und Navarra geringe Mengen gepuddelten und Cementstahls hergestellt (Revista minera metalúrgica y de Ingeniera, St. u. E. **11**, 483).

Zur Herstellung dichter Blöcke wird nach W. R. Hinsdale (D. P. 59265) nach genügendem Erstarren des Metalles an der Eingussstelle die Form umgekehrt, um die Bildung einer Schwindungshöhle an der dem Einguss entgegengesetzten, mit stärkerer Kruste versehenen Seite zu ermöglichen und den Zutritt der atmosphärischen Luft zu verhindern, welche bei Bildung der

Schwindungshöhle an der Eingussstelle durch Risse und Sprünge der schwachen Kruste eindringt und die Oberfläche der Höhle oxydirt.

Von J. Macintire (D. P. 58804) wird zur Erzeugung von sehr festem und zugleich sehr dehnbarem Stahl dem Eisen nach dem Einschmelzen ein aus Calciumcarbonat, Calciumphosphat, Braunstein, Tannin, Russ und Teer bestehender Zusatz gegeben, durch welchen namentlich die Flüssigkeit des geschmolzenen Metalles erhöht und dabei die oben genannten Eigenschaften des Stahles erreicht werden sollen.

Zur Entschwefelung des Roheisens für die Stahlfabrikation hat der Hörder Verein ein von bestem Erfolge begleitetes und auf einer Anzahl Stahlwerke eingeführtes Verfahren ermittelt. Das flüssige Eisen vom Hochofen wird in einen grossen, etwa 80 t haltenden Behälter von der Form einer Bessemerbirne gebracht, dort, wenn es weniger als 1·5 bis 2·0 Proc. Mangan enthält, mit so viel Spiegeleisen oder Ferromangan versetzt, bis dieser Mangangehalt erreicht ist, und einige Zeit stehen gelassen. Fast sämtlicher Schwefel verbindet sich mit Mangan, und das Schwefelmangan scheidet sich mit Schlacke gemischt auf der Oberfläche ab. Dabei wird eine nicht unbedeutende Menge Wärme erzeugt, und der fast schwefelfrei gewordene Inhalt, dem abwechselnd Eisen für das Stahlwerk entnommen und wieder neues Roheisen von den Hochöfen zugeführt wird, bleibt genügend warm, event. wird durch Einwerfen weniger Holzscheite ausreichend nachgeheizt. Es wurde bald festgestellt, dass Fehlabstiche bei gestörtem Ofengange, die über 0·5, ja über 1 Proc. Schwefel enthielten, in dem Behälter ihren Schwefel bis auf zulässige Hundertstel noch abstossen. Seit der Inbetriebsetzung der Anlage ist in Hörde kein Abstich unbrauchbar gewesen.

Die Schlacke, deren Mangansulfid sich bei Luftzutritt zum Teil oxydirt, hatte im Durchschnitt folgende Zusammensetzung:

(I. Hörde, II. de Wendel & Co., Hayingen, III. Gutehoffnungshütte, Oberhausen).
I. 18·9 SiO^2, 5·00 Al^2O^3; 20·23 MnO; 28·01 MnS, 25·46 FeO; 3·53 CaS; 0·43 MgO.
II. 35·7 SiO^2; 3·90 FeO; 35·70 Mn; 3·19 S.
III. 6·78 FeO; 45·22 MnO; 19·02 MnS; 2·46 Al^2O^3; 2·58 CaO; 0·19 MgO; 0·31 P^2O^5.

Zu erwähnen sind einige Patente: Durfee & Wittman, Entgasung des Flusseisens, V. St. P. 448944 und 448945; La société Vangretti Sagromoso & Co., Verfahren zur Herstellung harten Stahls, Engl. P. 11877; John Henry Darby, Herstellung von Flusseisen und Verfahren zum Kohlen von Flusseisen, Engl. P. 2673 und 6303; ferner Zeichnung und Beschreibung eines amerikanischen Stahlwerkskrans (St. u. E. **11,** 388), Holdichs Giesspfannenverschluss (St. u. E. **11,** 601).

a) **Der saure oder Bessemer-Process.** In der neuen Anlage der Maryland Steel Co. in Sparrows Point fällt im Bessemerbetrieb die Giessgrube fort und werden die Coquillen auf Wagen dem Giesskran zugeführt, dort vollgegossen und wieder fortgefahren, wodurch erheblich an Löhnen und Zeit bei der Behandlung der Blöcke gespart werden soll (Ir. A. St. u. E. 12, 142). Ir. A. vom 4. Februar 1892 bringt den Grundplan der Neu-

anlage der West Superior Stahlwerke mit 2 Convertoren für 4 t Chargengewicht. Ch. Walrand hat nach seinen Mitteilungen im Journal L'Ancre die Aufgabe gelöst, Bessemermetall in kleinsten Chargen von 200 kg und weniger giesswarm für Güsse der schwierigsten Form aus englischem Hämatit oder Mudela Roheisen herzustellen.

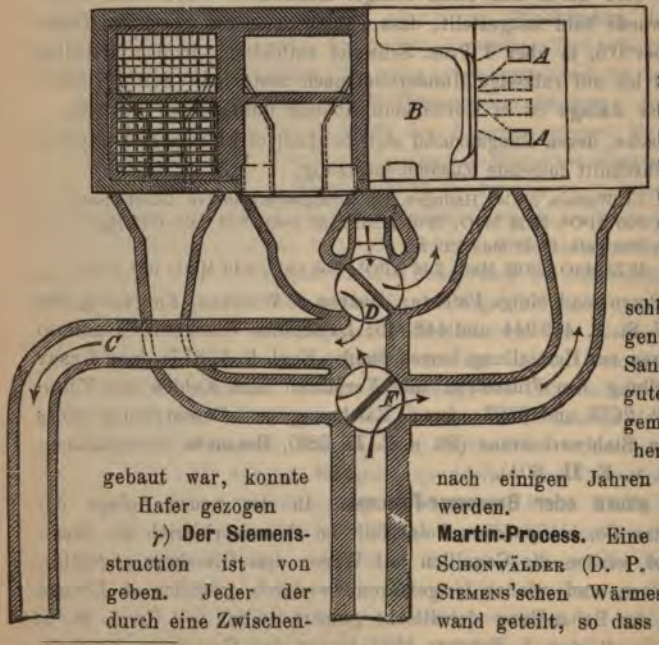
Bruno Versen's Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Bessemerbirnen-Boden wird durch Zusatz No. 56181 zu D. P. 30634[1]) dahin abgeändert, dass die Windlöcher nicht nach dem Stampfen, sondern gleichzeitig damit eingestochen oder eingebohrt werden. Der Stampfapparat erhält eine selbstthätige Regulirung der Schläge, entsprechend den Durchmessern der jeweiligen Stampfkreise, um eine möglichst gleichmässige Verteilung der Schläge auf die Stampffläche hervorzurufen.

Gink (D. P. 56395) ersetzt die bisher üblichen runden Windlöcher durch schmale Schlitze von beliebiger Form. Dieselben müssen jedoch im Verhältnis zu ihrem Inhalt bedeutend grösseren Umfang als der runde Querschnitt haben.

Die Maschine zur Herstellung von Birnenböden (D. P. 35463)[2]) wird nach R. M. Daelen (St. u. E. **12**, 112) durch einen Arbeiter bedient, welcher in einer Schicht zwei bis drei Böden liefert.

β) **Der basische oder Thomas-Process.** Im Betriebe der Thomaswerke sind wenig Neuerungen zu verzeichnen, die Fortschritte liegen hauptsächlich in sorgfältigster Beachtung der Betriebsdetails. Mit Thomasschlacke zum Düngen von magerem Sandboden sind gute Erfahrungen gemacht; wo früher Buchweizen gebaut war, konnte nach einigen Jahren Bohnen und Hafer gezogen werden.

Fig. 16.



γ) **Der Siemens-Martin-Process.** Eine neue Ofenconstruction ist von Schonwälder (D. P. 55707) angegeben. Jeder der Siemens'schen Wärmespeicher wird durch eine Zwischenwand geteilt, so dass aus vier nun-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **8**, 33. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **9**, 31.

mehr acht Wärmespeicher entstanden sind, von welchen je ein Canal *A* nach dem Ofen *B* führt. Der Ofen hat demnach auf jeder Seite, statt wie bisher einen grossen, zwei kleine Luft- und ebenso zwei kleine Gaswärmespeicher. Durch die Luftwärmespeicher zieht Luft, durch die Gaswärmespeicher Gas in den Ofen, die Mischung findet im Ofen nach wie vor statt; eine Mischung in den Canälen würde eine Explosion hervorrufen. Der abströmende Zug durchstreicht die gegenüberliegenden früheren zwei, jetzt geteilten, also vier Wärmespeicher und geht, wie früher, durch die beiden Reversirventile *D* und *F* in den Essencanal *C*. Sowie die Reversirglocken umgeschaltet werden, geht das einströmende Gas und die einströmende Luft umgekehrt durch die gegenüberliegenden Wärmespeicher zum Ofen und entweicht durch die diesseitigen. Es werden demgemäs die Ventile *D* und *F* im regelmässigen Betriebe abwechselnd so gestellt, dass durch die erhitzten Wärmespeicher das Gas zugeleitet und durch die abgekühlten Wärmespeicher die Verbrennungsproducte zum Wiedererhitzen abgeleitet werden.

Bei dem Flammofen zur Herstellung von Flusseisen, zum Schmelzen, Glühen und Rösten von Fr. Siemens in Dresden (D. P. 59930) ist das Ofengewölbe mit dem Herd *h* nur durch einzelne auswechselbare Tragstücke *a*, zwischen denen ein nach dem ganzen Umfange des Ofens verlaufender Schlitz *s* freibleibt, verbunden. Es entsteht auf diese Weise ein Ofen mit offener Zone, durch welche Luft zu dem auf dem Herde befindlichen Material strömen und durch welche die Beschickung von Zuschlägen leicht bewirkt werden kann.

Fig. 17.

Darby, basischer Herdofen (Engl. P. 13906). Um die eiserne Ofenarmatur, besonders an denjenigen Stellen, welche den Arbeitstüren des Ofens gegenüber liegen, vor der Einwirkung der Hitze zu schützen, wenn die sauren Wände von der basischen Schlacke fortgefressen sind, wird zwischen diesen und der Armatur ein neutrales Gemenge (Teer mit Chromerz u. dgl.) eingestampft.

Thwaite, Herdofen mit Wärmespeichern (Engl. P. 1161). Um den langsameren Gang bezw. die geringere Leistung der Herdöfen gegenüber dem Bessemer- und Thomas-Process zu bekämpfen, wird mehrfach das Roheisen einige Minuten im Converter vorgeblasen und kommt dann halbgefrischt und flüssig in den Herd. Man ist dadurch von 2 bis 4 Hitzen auf 6 bis 7 Hitzen in 24 Stunden gekommen unter Ersparung von 50 bis 60 Proc. Brennmaterial und eines erheblichen Theiles der Löhne und der allgemeinen Kosten, man hofft bald auf 10 Hitzen in 24 Stunden zu kommen. Es hat sich indessen gezeigt, *dass die Decke* des Herdes infolge der steten Ein-

wirkung der hocherhitzten flüssigen Masse schwieriger vor dem Erweichen zu schützen ist, als bei festem Einsatze, so dass besondere Kühlvorrichtungen in Aussicht genommen sind. Bei Verwendung von grösseren Mengen Erz zum Frischen, was, wie man denken sollte, den Process beschleunigen müsste, zeigt sich, dass derselbe im Gegenteil verlangsamt wird, besonders wenn dem Erze viel fremde Beatandteile eingemengt sind. Die neutrale Zustellung des Herdofens wird von Chromeisenstein hergestellt, welcher sowol der sauren als der basischen Schlacke in gleich hohem Maasse widersteht. Das Erz darf nicht über 5 Proc. SiO^2 und nicht viel unter 45 Proc. Chromoxyd enthalten, eine gute Zusammenstellung ist folgende: 44·10 Cr^2O^3, 6·72 Al^2O^3, 22·42 FeO, 23·14 MgO, 3·16 SiO^2.

Der neutrale Betrieb ist besonders für Roheisen mit erheblichem Gehalt an Phosphor und Silicium passend. Bei Bell brothers in Clarence bei Middlesborough besteht der Einsatz aus $^2/_3$ Roheisen mit 1·8 bis 2·0 Proc. Si, 1·2 P und 2 Mn und $^1/_3$ Schrott. Es werden 30 Proc. des Roheisengewichts an Kalkstein und 15 bis 20 Proc. verschiedene Erze zugesetzt und im übrigen nach der beim basischen Betriebe angewendeten Methode verfahren. Das Einsetzen von 18 t dauert 2 Stunden, das Schmelzen 4 Stunden, die schwarze Schlacke, welche nach der Schmelzung das Bad bedeckt, hat 6 bis 10 Proc. SiO^2, 6·5 Proc. P^2O^5, 51·5 $FeO + Fe^2O^3$. Nach einer Stunde, wenn der Kalk geschmolzen, ist die Zusammensetzung folgende: 22—24 SiO^2, 8·5—10 P^2O^5, 4 bis 6 FeO, 48 bis $CaO + MgO$. In 22 Wochen wurden 2952 t Blöcke bei einem Ausbringen von 90·5 Proc. des ganzen Metalleinsatzes erzeugt, in der Woche bei nicht ganz 10 Hitzen etwas über 134 t bei 647 kg Kohlenverbrauch auf die Tonne Blöcke. Die Festigkeit des im neutralen Betriebe erzeugten Flusseisens ist grösser als die des im basischen Betriebe gewonnenen bei gleicher Dehnung (St. u. E. **11**, 546 u. **12**, 12).

d) Directe Gewinnung von Eisen und Stahl. Stein (D. P. 56772; Zusatz zu 47132), Verarbeitung von Erzschlacken in Flammöfen

Danton in Paris lässt die gekörnten Erze behufs Reduction und Kohlung in einem mit perforirten Wandungen versehenen und von einem Mantel umgebenen Ofen von kohlenoydhaltigen Gasen durchziehen. Darauf erst werden dieselben in einem Schachtofen mit den üblichen Zuschlägen niedergeschmolzen. Um das auf diese Weise gewonnene Eisen zu frischen, werden beim Abstechen Luftstrahlen gegen das ausfliessende Eisen geblasen (D. P. 60265).

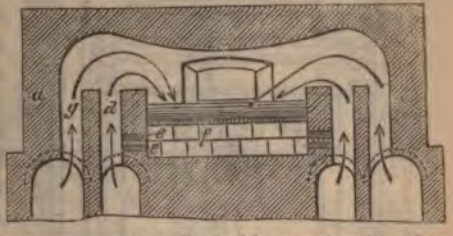
Nach der Carbon Iron Company in New-York (D. P. 60078) wird Erz und kohlenstoffhaltiges Material unter Zugabe von Wasser und Oel zermahlen. Der mit Brennstoff versetzte ungetrocknete Teig wird behufs Reduction des Erzes in einen zuvor heiss geblasenen Cupolofen lose eingetragen und continuirlich niedergeschmolzen, wobei ein hochgekohltes, flüssiges Eisen erhalten werden soll.

D. P. 57886 Derselben. Verfahren zur Erzeugung von Eisen unmittelbar aus Erzen in Flammöfen.

Im D. P. 56 195 beschreibt Adams in Pittsburgh einen verticalen Ofen mit centralem Aufspeicherungsraume für das zu reducirende Erz und mit einer Anzahl waagerechter Wände, welche in verschiedenen Höhen seitlich an diesem Raume liegen. Die Wände tragen gitterartig ausgefgetztes Ziegelwerk. Durch diese versetzte Stellung der Wände zu beiden Seiten des Raumes wird das reducirende Generatorgas gezwungen, seinen Weg im Zickzack nach vorn und hinten und in waagerechter Richtung durch die Arbeitsschicht zu nehmen.

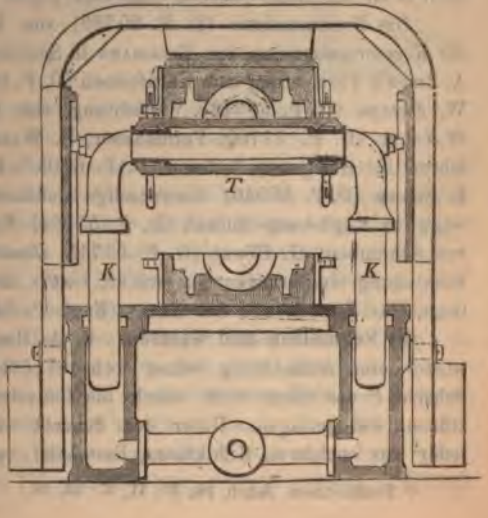
Nach D. P. 57 768 von Nic. Lébédeff in St. Petersburg sollen die Erze ohne Zusatz von Kohle der Einwirkung der reducirenden Heizgase ausgesetzt werden, welche durch die stark erhitzten Wände aus Graphit oder ähnlichem Material des die Schmelze enthaltenden Behälters diffundiren. Zur Erreichung dieses Zweckes wird in dem von massivem Mauerwerk *a* umschlossenen Ofen auf Steinlagern die aus Graphitplatten zusammengesetzte Herdsohle angebracht. Das Heizgas tritt teilweise durch Canäle *d* in den Flammenraum, teilweise durch die Durchlässe *e*, in die unterhalb der Herdsohle befindliche Kammer *f*, während Verbrennungsluft durch Canäle *g* in den über der Sohle befindlichen Ofenraum streicht.

Fig. 18.



J. v. Ehrenwerth berichtet in St. u. E. **11**, 727 u. 978, **12**, 224 u. 275 über Adams' Process auf den Illinois-Werken bei Pittsburg, ferner über seinen eigenen Process zur Darstellung von flüssigem Eisen aller Art (Flusseisen, Flussstahl und Roheisen) direct aus Erzen, über die Arbeit mit Erz-Kohle-Briketts in Savona und Croton Magnetic Mine in Staat New-York.

Fig. 19.



3. Verarbeitung des Eisens.

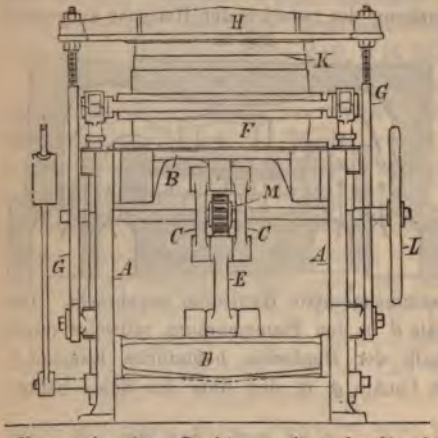
A. Durch Giessen.

a) Formen. Zur Herrichtung der Gussformen kommen immer mehr Formmaschinen in Betrieb. Die Formmpresse von C. Reuther D. P. 59 727 besteht aus zwei

parallelen Kolben *KK*, welche durch ein gespanntes Medium, z. B. Druckwasser, bewegt werden. Damit die Bewegung beider Kolben eine vollständig gleichmässige sei, sind dieselben starr zu einem Stück mit einander verbunden, und es ist die Anordnung getroffen worden, dass das horizontale Verbindungsstück dieser beiden Kolben zugleich als Drehachse eines Presstisches *T* dient.

Bei der Formmaschine der Badischen Maschinenfabrik und Eisengiesserei in Durlach (D. P. 60204) steht der an dem Gestell *A* primatisch geführte Hebetisch *B* durch die Hebel *CC* mit dem auf dem Querbalken *D* drehbaren Zahnradsegment *E* in Verbindung. Auf dem Hebetisch *A* ist der eine Formkasten *F* befestigt. Auf den zu beiden Seiten des Gestelles angebrachten, um ihre Befestigungspunkte drehbaren Hebeln *G* ist der Querbalken *H* angeordnet. Nachdem der Formkasten *F* mit Formsand angefüllt ist, wird der dazu gehörige Formkasten aufgesetzt, der Pressklotz *K* daraufgelegt und der Querbalken *H* über denselben gebracht. Dreht man jetzt das Handrad *L*, so wird durch das Getriebe *M* das Zahnradsegment *E* fortbewegt und damit durch die Hebel *C* der Hebetisch *A* in die Höhe gehoben und fest gegen den Querbalken *H* gepresst.

Fig. 20.



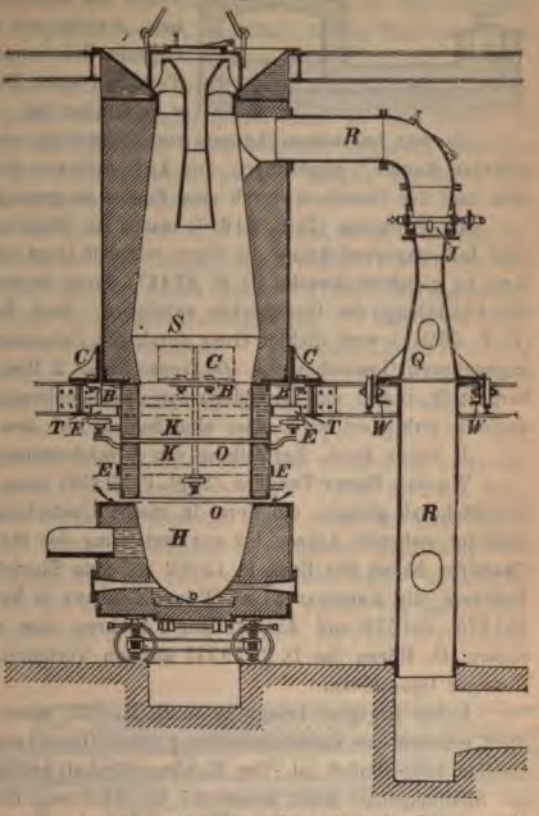
Die Formmaschine (D. P. 60769) von F. Weber in Hannover-List, die Kernformmaschine von Bollmann in Smichow (D. P. 57699 und 60056), A. Zilch's Vorrichtung zum Kernformen (D. P. 60427) seien erwähnt. Ebenso W. Ambler (D. P. 55718) Vorrichtung zum Giessen hohler Gegenstände, W. Vogel (D. P. 57700) Formkasten, B. Wallani (D. P. 58934) Formverfahren für Hartguss, J. Nell (D. P. 60057) Form für Verbundgussstücke, E. Beiler (D. P. 55940) dünnwandige Hohlkerne für Giessformen, Grusonwerk in Magdeburg-Buckau (D. P. 55994) Formmaschine zur Herstellung von Schrauben, G. Höper (D. P. 59715, Zusatz zu 54056) Verfahren zur Herstellung ringförmiger Gussstücke, Unwin Askham (Engl. P. 7008) Formtisch, Mac Lellan und St. Alley (Engl. P. 14885) Formmaschine.

b) Schmelzen und Giessen. F. A. Herbertz bringt in D. P. 56205 wieder eine Abänderung seiner Schmelzöfen mit Dampfstral.[1]) Der Schacht *S* des Ofens wird durch die Consolen *C*, die sich auf Träger *T* stützen, frei getragen. Unter dem Schacht sind zwei Wasserkühlringe *K*, jeder aus mehreren Kühlkästen bestehend, angebracht, und unter diesen

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **10**, 39; **11**, 37; **13**, 36.

Kühlringen befindet sich der fahrbare und verstellbare Herd *H* des Ofens. Die Kühlringe *K* sind durch Hängebolzen *B*, die an den Consolen *C* des Schachtes befestigt sind, und die Schellen *E*, die die Kühlringe umschliessen, unter dem Schacht verstellbar aufgehängt. Mit dem fahrbaren Herde *H* entstehen dadurch zwei verstellbare und freie ringförmige Lufteinströmungsöffnungen *O*. Die Absaugung der Gase bei geschlossener Gicht und das dadurch bedingte Eintreten der atmosphärischen Luft durch die beiden ringförmigen Oeffnungen *O* in den Schacht des Ofens erfolgt durch die Absaugerohre *R* und den Dampfinjector *J*. Beim Verhütten von pulverisirtem Material wird der Flugstaub, sobald er mit den Dämpfen des Injectors in Berührung kommt, Ansätze an der Rohrwandung bilden. Um diese Ansätze ohne Betriebsstörung entfernen zu können, sind auf einem Wagen *W*, der auf Schienen läuft, zwei Rohrstücke *Q* montirt. Man ist dadurch in der Lage, sobald sich in einem Rohr Ansätze gebildet haben, dasselbe gegen ein reines Rohr rasch auswechseln zu können und ersteres zu reinigen.

Fig. 21.



Erwähnt sei D. P. 55884, Frau H. Schüssler, Giessvorrichtung. Um flüssige Metalle zu mischen oder homogen zu machen, soll R. Mannesmann in Berlin, D. P. 59295, ein Teil des flüssigen Bades dem Gefässe, in welchem sich dasselbe befindet, entnommen und dann demselben wieder zugeführt werden. Zu diesem Zwecke wird mit dem Behälter *A* durch Canal *a* ein Raum *k* verbunden, in welchem durch Veränderung des Druckes des auf der flüssigen Masse liegenden Gases oder durch einen Verdränger Veränderungen im Flüssigkeitsspiegel erzeugt werden. Es kann

Fig. 22.

auch zur Aufnahme des abzuleitenden Teiles des Bades eine Giesspfanne *k* dienen, welche mit einem heberförmig gebogenen Rohr versehen und an dem oberen Teile mit einer Druck- bezw. Saugleitung *r* verbunden ist.

Taussig hat seinen Apparat zum Schmelzen und Giessen im luftverdünnten Raume[1]) abgeändert. Die Luft wird aus dem elektrischen Schmelzofen und der Gussform durch eine Pumpe ausgesaugt (D. P. 58908).

Th. Sturgeon (D. P. 61610) macht zur Erzielung dichter Güsse durch eine Luftsaugevorrichtung die Form vor dem Guss luftleer, Nik. Slawianoff lässt zu gleichem Zwecke (D. P. 57417) durch Einwirkung der Stromwärme die Abkühlung des Gussstückes verzögern. Nach Burger und Mannheimer (D. P. 56041) wird dichter Guss durch die Beimischung des D. P. 53401[2]) angegebenen Gemisches von 100 Gewt. Zink, 2 Blei und 2 reinem Wachs hergestellt, indem der Luftzutritt zum geschmolzenen Metall beim Giessen dadurch verhindert wird, dass eine Schicht auf dem Metalle gebildet wird.

J. Elton Bott, Herstellung von Geschützrohren (D. P. 58358).

William Henry Thompon (Engl. P. 10458) setzt, um Kugelu mit dichter Oberfläche zu giessen, die Form in rasche Umdrehung um 2 senkrecht auf einander stehende Achsen bis zur Erstarrung des Metalls. — Sturgeon und Crampton haben das Engl. P. 15102 auf eine Einrichtung zum Giessen bei Luftleere, die American Steel Wheel Company in New-Jersey die Ver. St. P. 451575, 451578 und 451901 auf Verfahren zum Giessen von Scheibenrädern, G. Höper das D. P. 59715 auf ein Verfahren zur Herstellung ringförmiger Gussstücke.

Ueber Hartguss bringt St. u. E. **11**, 733 einen Aufsatz von Ledebur, nach welchem die Zusammensetzung guter Güsse aus den verschiedensten Quellen sehr ähnlich ist. Der Kohlenstoffgehalt beträgt meist etwa 3·5 Proc., der Siliciumgehalt meist immer 0·7 bis 0·8 Proc., der Phosphorgehalt geht nicht erheblich über 0·4 Proc., nur der Mangangehalt schwankt von 0·1 bis 1·3 Proc., dürfte aber mit etwa 0·5 Proc. für die meisten Zwecke am richtigsten gewählt sein.

Ir. A. vom 4. Febr. 1892 beschreibt die Einrichtung, welche in einem neuen Stahlwerke zur Erzeugung von Stahlformguss dienen soll.

B. Durch Schmieden, Walzen, Ziehen u. s. w.

a) Tempern, Glühen, Härten. Von Hammesfahr (D. P. 59359) werden zur Verlangsamung des Abkühlens von Metallgegenständen in Töpfen die Gegenstände von Anbeginn des Kühlprocesses an in einem geschlossenen Behälter in der Weise gekühlt, dass die Temperatur im Kühlbehälter durch successives Nachwerfen neuer heisser Stücke auf einer gleichmässigen Höhe erhalten wird.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 36. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 55, wo unrichtig der Name Beuger steht.

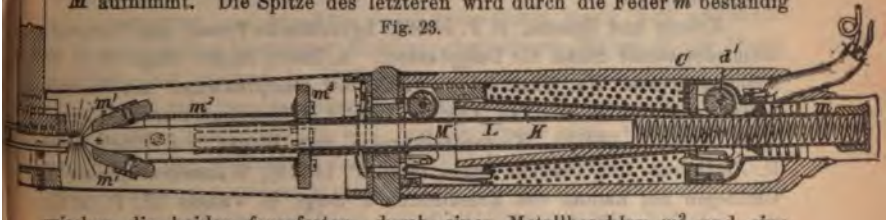
F. Gordon Bates (D. P. 57729) verwendet zum Cementiren von Eisen eine Masse aus 80 bis 100 Tln. Kohle und 5 bis 10 Tln. Kryolith, auch noch 10 bis 20 Tle. gelöschter Kalk und 5 bis 10 Tle. Harz oder Soda können zugesetzt werden.

Zum Tempern von Eisen und Stahl bringt Wyckoff Cummins die Gegenstände, um den Zutritt der atmosphärischen Luft zu dem Metall zu verhindern, in einen Behälter, der von einem zweiten grösseren Behälter umgeben ist, und füllt den Zwischenraum zwischen beiden Behältern mit einem nicht oxydirenden Gas (D. P. 55549).

Zu erwähnen sind Th. Langer (D. P. 57887; Zus. zu 55544), Schmelzender Einsatz für Härtezwecke und Coomes und Hyde (D. P. 57880), Bad zum Härten von Eisen und Stahl, — Evans (Engl. P. 17186), Mit Generativfeuerung versehener Wärm- und Durchweichungs-Ofen, — Brustlein (Ver. St. P. 449998), Härten von Stahlgeschossen, — Tresidder (Engl. P. 5551), Härten von Panzerplatten, — Ries (Ver. St. P. 453163), Vorrichtung zum Härten von Gegenständen (z. B. Sägeblättern) auf elektrischem Wege.

b) Schweissen. Der elektrische Lichtbogen für Löt- und Schweisszwecke wird nach Ritter's D. P. 60818 unter Benutzung einer der bei Bogenlampen bekannten Vorrichtungen erzeugt. Dabei wird die Hubweite der einen Elektrode durch die conische Form eines von einer Spule eingezogenen Eisenkernes begrenzt, während die äussere Umhüllung des Lichtbogens als Stromzuleitung zur zweiten Elektrode dient. Im Inneren des Eisenkernes K ist die Röhre L angeordnet, welche den Kohlenstift M aufnimmt. Die Spitze des letzteren wird durch die Feder m beständig

Fig. 23.



zwischen die beiden feuerfesten, durch einen Metallbeschlag m^2 und eine Isolirscheibe m^3 an der Röhre L befestigten Klemmbacken m^1 gedrückt und in einer geeigneten Entfernung zu der Spitze des Metallstiftes I gehalten. Rollen d^1 dienen dem Eisenkern K als Führung und verbinden den Kohlenstift M mit dem einen Pol einer Elektricitätsquelle. Der Stift I ist verstell- und auswechselbar.

Verfahren und Vorrichtung zum Zusammenschweissen von Eisen- und Stahlplatten von Bayles (D. P. 57112).

Wood (D. P. 56721), Verfahren zur Herstellung von Granaten und andern Geschossen aus mehreren fertig bearbeiteten Teilen durch elektrische Schweissung; Elihu Thompson (D. P. 58737), Verfahren zum Schweissen von Metallen auf elektrischem Wege.

Bildt beschreibt in Jern. Kont. Ann. 1890, VII zwei Schweissofen-

constructionen. Bei der ersten wird ein Teil der in der Feuerung erzielten Gase mit der Verbrennungsluft behufs inniger Mischung von Gas und Luft in den Ofen eingeführt und dadurch eine vollständigere Verbrennung erzielt. Bei der zweiten Construction dienen Kleinkohlen als Brennmaterial, ein Teil der Luft wird durch Dampfinjectoren unter den Rost eingeführt, die übrige Verbrennungsluft durch Schlitze über der Feuerbrücke. Die Beschickung geschieht automatisch mittelst einer hydraulischen Besetzeinrichtung.

Ueber die, besonders in Amerika mit dem elektrischen Schweiss- und Metallbearbeitungsverfahren erzielten Erfolge schreibt C. Heinke in St. u. E. **12**, 257. Fast sämmtliche Metalle sind unter sich elektrisch zu schweissen, ausserdem aber auch in vielen Fällen zwei verschiedene Metalle mit einander, als Schmiedeeisen mit allerlei Sorten Stahl, mit Messingguss, mit Neusilber oder Nickel; Kupfer mit Messing, Schmiedeeisen, Neusilber, Gold, Silber; Silber mit Platin; Gold mit Neusilber, Silber, Platin; Messing mit Schmiedeeisen, Gusseisen, weichem Stahl, Neusilber, Zinn; Zinn mit Zink, Blei.

Dauerversuche ergeben für 80 elektrische Schweissungen von 30 mm starken Eisenstäben einen Zeitbedarf von 3 Stunden 9 Minuten, während ein Schmied nach dem alten Verfahren für 44 Schweissungen 3 Stunden gebraucht.

c) Schmiede- und Pressvorrichtungen. W. Grüner, Schmiedeherd in Verbindung mit einem Dampfkessel (D. P. 57604).

A. F. P. Malin (D. P. 58236). Ununterbrochen arbeitende Schmiedemaschine mit Glühofen.

W. A. Pearson jun., Presse zum Schmieden von Eisenbahnwagenrädern (D. P. 60403).

Knight und Higgins, D. P. 56681, hydraulische Presse zum Vorpressen schmiedeeiserner Sättel für Dampfkessel. A. Betts Brown (Engl. P. 11069) Schmiedepresse. Fr. Kersten (D. P. 57599), Dampfhammer mit Schweissvorrichtung. F. W. Walker (Engl. P. 15207), Schmiedepresse. A. Carnegie Kirk (Engl. P. 16011), Wasserdruckpresse zum Biegen von Blechrändern. H. Smith jun. und Osborne Smith (Engl. P. 11610), Wasserdruckpresse zum Umbiegen der Ränder von Kesselböden u. dergl. B. Versen (D. P. 59772), Stampfer oder Schnellhammer mit Selbststeuerung, bei welchem der Stampfer mittelst Gelenkrohre mit einem Druckluftrohr verbunden ist, so dass er sich nach allen Richtungen einstellen lässt. R. Martin (Engl. P. 20588), Hydraulische Presse zum Zusammenballen von Blechabfällen.

Die Verwendung von Schmiedepressen nimmt fortwährend zu, weil durch dieselben die Metallmasse so gleichmässig wie möglich auf die ganze Dicke verarbeitet wird, während man bei Zuhülfenahme des Dampfhammers zu diesem Zweck gefunden hat, dass die äusseren Schichten des Blocks einen grossen Teil der plötzlichen Kraftäusserung in sich aufnehmen, und dass auf die innern Teile des Blockes eine verhältnissmässig nur geringe Wirkung ausgeübt wird (W. D. Allen im Iron and Steel Inst.). Ueber die Schmiedepresse von 4000 t der Comp. des Forges de Chatillon-Commentry berichtet Demenge in Le Genie Civil vom 5. December 1891 und R. M. Daelen sprach über die Presse mit hohem Druck im Eisenhüttenbetriebe (St. u. E. **12**, 155).

d) Walzwerke. Kilmer Manufacturing Company, Stabwalzwerk (D. P. 55610).

Ein von M. Mannesmann angegebenes Verfahren zum Formgeben, Auswalzen und Kalibriren von stabförmigen Körpern, Drähten, Platten oder Blechen ist dadurch gekennzeichnet, dass man dem Werkstück bei seinem Durchgange zwischen die Walzen hindurch eine pilgerschrittförmige Bewegung derart erteilt, dass das Werkstück absatzweise auf einem begrenzten Teil seiner Länge bearbeitet wird und diese Arbeitsstelle in der Längsrichtung am Werkstück fortschreitet. Hierbei kann das Werkstück entweder nur beim Vorwärtsgehen, oder nur beim Zurückgehen, oder endlich sowol beim Vorwärts- als auch beim Rückwärtsgange bearbeitet werden. Während die Walzen auf das Arbeitsstück nicht einwirken, wird letzteres um seine Längsachse gedreht, um andere Angriffsflächen den Walzen darzubieten. Sollen Körper mit veränderlichem Durchschnitt gewalzt werden, dann wird die Entfernung der Walzen im Verlaufe der Arbeit allmälig geändert, oder es werden die Kehrdrehungen der mit steigendem oder mit fallendem Kaliber versehenen Walzen derartig allmälig geändert, dass nach und nach andere Stellen der Kalibrirung auf das Werkstück einwirken. Das Walzwerk ist mit Vorrichtungen zur zweckmässigen Bewegung der Walzen und mit Einrichtungen zur Führung und Bewegung des Arbeitsstückes versehen. Auch können zwei oder mehrere Walzenpaare oder Walzengruppen, die gleichzeitig oder abwechselnd das Werkstück bearbeiten, in Anwendung gebracht werden (D. P. 59050).

Marble u. Simons, Walzwerk zur Herstellung von Kugeln (D. P. 59352). Das Arbeitsstück wird gleichzeitig von mehreren zu einander parallel liegenden, cylindrischen, von der Mitte des Arbeitsstückes gleich weit entfernten und gegen letzteres in radialer Richtung verstellbaren Walzen in der Weise bearbeitet, dass während der Drehung der Walzen wenigstens eine derselben (oder ein aus zwei einander gegenüberstehenden Walzen bestehendes Walzenpaar) in ihrer Achsenrichtung hin- und herbewegt wird, um dadurch die Angriffsstelle der Walzen auf dem Arbeitsstück zu verändern.

Gesellschaft für Stahlindustrie zu Bochum (D. P. 59372), Vorrichtung zum zwangsweisen Einführen von Walzstäben zwischen Walzen.

Fairbairn in Sale (D. P. 59356), Walzwerk zur Herstellung von Kugeln u. dergl.

Annener Gussstahlwerk (D. P. 56545), Walzwerk mit drei gleichzeitig auf das Arbeitsstück einwirkenden Walzen. Max Mannesmann (D. P. 57437), Antrieb von Walzen zum Auswalzen von stab- und rohrförmigen Werkstücken. Carl Pieper (D. P. 57656), Walzwerk zum Auswalzen stabförmiger Körper aus Metall. The Price Railway Appliance Comp. in Philadelphia (Ver. St. P. 448073), Walzwerk zur Herstellung von hin und her gebogenen Blechstreifen. H. Aiken (Ver. St. P. 449724), Blockgreifer für Wärmöfen. Morgan (Ver. St. P. 450868), Rollbahn für Walzenstrassen.

Ueber das neue Panzerplatten-Walzwerk der Homstead Stahlwerke von Carnegie Phipps & Co. berichtet Bulletin of the Amer. Iron and Steel Assoc. (St. u. E. *11, 694).*

e) Röhren, Bleche und Draht. Norton und Adcock (D. P. 59694), Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Metallröhren. Das geschmolzene Metall tritt zwischen einen dem Rohrinnern entsprechend geformten, gekühlten Kern und sich drehende, mit dem Rohräussern entsprechend kalibrirte gekühlte Walzen.

Fowler (D. P. 56276), Röhren-Biegevorrichtung.

Thomas (D. P. 61491), Reinigungs- und Stäubevorrichtung für Platten und Bleche.

Fricker (D. P. 60311), Vorrichtung zum Ausglühen von Eisen besteht aus einer Glühkammer, welche einerseits mit einem Wasserstoffgas oder ein anderes gasförmiges Reductionsmittel enthaltenden Behälter und andererseits mit einem Condensator derart verbunden ist, dass ein Entweichen des nicht benutzten Reductionsmittels verhindert und dieses infolge des im Condensator erzeugten Vacuums in beständigem Strome durch die Glühkammer geleitet wird.

C. F. Claus (D. P. 56773 und 60406), Verfahren zum Reduciren der sich beim Glühen von Draht oder Blech bildenden Oxydschicht.

Morgan (D. P. 59349), Versteifte Blech-Glühkästen.

Desiderius Turk (D. P. 61486), Drahtwalzwerk.

Patrick L. Dey (D. P. 57113), Drahthaspel.

Matteson (D. P. 59152), Vorrichtung zum Aufwinden von Draht, Stäben oder Streifen.

Gutensohn (D. P. 57099), Verfahren zum Ausglühen von Schwarzblech. — J. Simpson (D. P. 57416), Vorrichtung zum Schweissen von Röhren. — Reinhard Mannesmann (D. P. 58410), Verfahren, Röhren oder Hohlkörpern aus Metall durch Bearbeitung von aussen verschiedene Wandstärken an verschiedenen Stellen ihrer Länge zu geben, und (D. P. 58141 und 58938) Träger und Stützen, bezw. Eisenbahnschienen aus nahtlosen Röhren. — Max Mannesmann, Verfahren und Vorrichtung zum Formen, Auswalzen und Kalibriren von Röhren und anderen Hohlkörpern. — R. und M. Mannesmann (D. P. 60177), Hohlschiene mit verstärkten Enden. — R. Mannesmann jun. (D. P. 60955), Durch Ausfüllung ihres Hohlraums versteifte Hohlschiene, und (D. P. 61040) Hohlschwelle mit Schienenstühle bildenden Wülsten. — Wüstenhöfer (D. P. 58163), Maschine zur Herstellung von in Schraubenwindungen gewellten Röhren mit schraubenförmig gewundener Naht. — Harkort (D. P. 58393), Verfahren zur Herstellung hohler Roststäbe aus schmiedeeiserner Röhren. — Riemer (D. P. 58752), Verfahren und Vorrichtung zum Walzen von Röhren und röhrenförmigen Stangen beliebigen Querschnittes ohne Schweissnaht. — Brownhill (D. P. 60408), Herstellung von Metallrohrwerkstücken und glühenden Metallstreifen. — Fitch (Ver. St. P. 444049) Walzwerk zum Auswalzen von Draht in einer einzigen Hitze. — W. Swinback, dergl. (Ver. St. P. 444304). — H. Roberts (Ver. St. P. 444652 und 444653), Auf Einrichtung zum Zusammenlegen des Walzdrahts in Rollen, bezw. zum Fortschaffen heisser Drahtrollen. — Mountain (D. P. 57672), Herstellung von Draht aus Weichmetall. — Mc Iloried und Chisholm (Ver. St.

P. 452589), Einrichtung zum Aufwickeln von Walzdraht und zum Fortschaffen der fertigen Rollen. — W. Haenel (D. P. 60309), Verfahren und Vorrichtung zum gleichzeitigen Walzen von zwei oder mehreren Drähten. — A. Defert (D. P. 56177), Drahtwalzwerk.

In Kedabeg im Ural hat die Firma Siemens & Halske eine Rohrleitung aus nahtlosen nach dem Mannesmann-Verfahren in Komotau hergestellten Stahlrohren gelegt. Dieselbe ist 25 km lang, 102 mm weit bei $5^1/_2$ mm Wandstärke und durchweg auf einen Druck von 200 Atmosphären geprüft. Die Leitung dient zum Transport flüssiger Brennstoffe und functionirt tadellos (St. u. E. **11**, 516).

Nach Iron monger vom 26. December 1891 hat die Firma Lloyd and Lloyd in Halesowen mit Erfolg den elektrischen Bogen zum Schweissen von schmied- und flusseisernen Rohren von grossem Durchmesser in regelmässigem Betriebe eingeführt.

Ueber die Herstellung von endlosem Blech aus schmiedbarem Eisen und Stahl direct aus dem flüssigen Metall hielt Sir Henry Bessemer einen Vortrag, über welchen St. u. E. **11**, 921 berichtet.

Nach M. Rateau (Soc. d. l'Ind. Min.) verwendet man in der Waffenfabrik zu Saint Etienne seit 2 Jahren den elektrischen Strom zum Ausglühen des Stahldrahtes, aus welchem die Federn bei den Magazinen der Gewehre hergestellt werden.

f) Verzinnen, Verzinken, Verkupfern. Zur Verbleiung von Eisenblech werden nach Horgan (D. P. 59116) die Tafeln in einem Bade gebeizt, welches ausser Zinkchlorid und Ammoniumchlorid noch Oxalsäure und Natriumsulfit enthält. Die letzteren Stoffe (10 kg Oxalsäure und 5 kg Natriumsulfit auf 1000 kg Eisen) sollen ein festeres Anhaften des Bleies an dem Eisen bewirken.

Nach Ad. Gutensohn (D. P. 58975) werden zu verzinnende Platten in eine nur wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzte Mischung von Harz und Paraffin, welcher Mischung Palmöl zugesetzt ist, getaucht, um sie hierdurch mit einer die Oxydirung verhindernden, nicht spröde werdenden, nicht abblätternden und schnell erstarrenden Schicht zu überziehen.

Rogers und John Player (D. P. 56665), Maschine zum Ueberziehen von Metallplatten mit Zinn, Blei oder dergleichen.

Benda (D. P. 57410), Vorrichtung zum mechanischen Bürsten von Blattmetall.

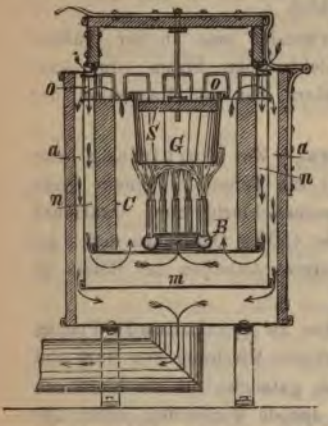
Johns und Purchase (D. P. 57680), Ueberziehen und Poliren von Metallblechen etc. Der zu überziehende Körper wird zunächst durch ein oder mehrere dicht hinter einander angeordnete, aus dem geschmolzenen Ueberzugsmetall bestehende Bäder A und A^1 hindurchgezogen; unmittelbar darauf wird derselbe zwischen Schabern S und N hindurchgeführt, welche gleichzeitig das überschüssige Ueberzugsmetall von dem Körper abstreichen, das verbleibende Metall in die Poren der Oberfläche des Körpers hineindrücken und dadurch demselben hohen Glanz verleihen. Schliesslich wird der Körper behufs

Abkühlung einem Strome kalter oder durch eine Kühlflüssigkeit. Nach Davies Brothers & Co. werden die zu verzinkenden

Fig. 24.

Luft ausgesetzt geleitet. (D. P. 60085) Bleche mittelst in Drehung versetzter Walzen durch das Zinkbad hindurchgeführt. Das die Bleche aus dem letzteren herausziehende Paar Walzen ist mit Vorsprüngen versehen, von welchen ein jeder der einen Walze bei Drehung der Walzen einem Vorsprunge der anderen Walze gegenübertritt, derart, dass die Bleche zwischen den Vorsprüngen fest gefasst werden, ohne das ruhige Auskrystallisiren des Metallüberzuges zu stören. Eine endlose Kette dient zur Weiterführung dieser verzinkten Bleche. Während dessen werden sie auf beiden Seiten gebürstet.

Fig. 25.



Sommer (D. P. 56663), Ofen zum Emailliren der Böden emaillirter eiserner Kochgeschirre. Durch den Schutzmantel *C* und die im Innern des zu bearbeitenden Kochgeschirres *G* aufgehängte Asbestscheibe *S* werden Wärmeverluste vermieden. Gleichzeitig wird die ausstralende Wärme dieses Schutzmantels und die Abhitze der durch Canal *a* geführten Verbrennungsgase benutzt, um in dem Canal *n* die Verbrennungsluft für den Gebläsebrenner *B* vorzuwärmen.

Um eine schwarze aus Molybdänsesquioxyd gebildete rostschützende, festhaftende Patina auf Metallen herzustellen, wird nach Haswell der zu patinirende Gegenstand als negative Elektrode in eine Lösung von molybdänsaurem Ammon und salpetersaurem Ammon eingehängt (D. P. 56720).

Lanz-Girod (D. P. 56778), Decorationen auf oxydirten Stahlwaaren. Ein Flussmittel aus 100 Tln. Mennige und 40 Tln. Borax mit $^1/_{15}$ Gelbgold (13 Tle. Gold und 1 Tl. Silber) oder $^1/_8$ Rotgold oder 1 Tl. Grüngold (10 Tle. Gold, 4 Tle. Silber) vermischt. Die Mischungen werden mit Terpentin fein gerieben, getrocknet und im trockenen Zustande mit in Lavendelöl getauchtem Pinsel auf die oxydirten Stahlwaaren aufgetragen, getrocknet und eingebrannt.

S. Meyer jr. (D. P. 60727), Verfahren zur Decorirung roher Eisenwaaren. — H. Pieper (D. P. 58756), Verfahren, damascirte Stäbe zur Gewehr-Fabrikation zu erzeugen. — Ad. Gutensohn (D. P. 58975), Verfahren und Vorrichtung zum Ueberziehen von Schwarzblech mit einem das Rosten verhindernden Ueberzug.

Ueber den Stand der Weissblechherstellung in den Vereinigten Staaten und die dabei in kurzer Zeit gemachten grossen Fortschritte berichtet St. u. E. **11**, S. 438, 780 und 953. — Nach dem Inoxydations-Verfahren von S. W. Gesnear (Eng. a. Min. J. 525) werden die Gegenstände in Retorten bei 550 bis 650° mit Wasserdampf, darauf mit einer kleinen Menge Naphta und dann wieder mit Dampf behandelt. Es soll sich hierdurch eine vor weiterer Oxydation schützende Verbindung von Eisen, Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff auf der Oberfläche bilden. — Ueber mehrere Methoden zur Nutzbarmachung der sehr grossen Mengen Weissblechabfälle berichtet St. u. E. **12**, 145.

C. Blaubl.

Statistik.

I. Production der Bergwerke in Deutschland an Eisenerzen im Jahre 1890.

Staaten und Landesteile	Zahl der Werke, welche das Product darstellen als Hauptproduct	als Nebenproduct	Gesamte im Laufe des Jahres gewonnene Production an aufbereiteten Erzen. Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
I. Preussen.				
Provinz Schlesien . . .	64	21	803 900·000	4 103 940
„ Sachsen . . .	4	—	57 256·000	234 231
„ Hannover . . .	17	—	448 448·000	1 718 581
„ Westfalen . . .	92	7	1 117 817·937	10 077 748
„ Hessen-Nassau .	181	11	681 427·743	4 631 417
„ Rheinland . . .	148	5	1 134 549·187	10 833 963
Zusammen Königreich Preussen	506	44	4 243 398 867	31 599 880
II. Bayern.				
Reg.-Bez. Oberpfalz . .	23	—	143 355·000	477 886
Oberfranken	6	—	9 355·700	54 896
Uebriges Bayern . . .	6	—	2 431·400	12 981
Zusammen Königreich Bayern .	35	—	155 142·100	645 763
III. Sachsen	16	3	10 911·125	115 935
IV. Württemberg	2	—	2 544·550	17 121
V. Hessen	28	—	173 008·530	1 245 811
VI. Braunschweig	6	—	133 849·856	336 860
VII. Schwarzburg-Rudolstadt .	3	—	11 419·800	38 903
VIII. Waldeck	4	—	36 403·000	158 805
XI. Elsass-Lothringen . . .	34	—	3 256 270 230	6 982 595
X. Uebrige deutsche Staaten	16	—	23 770·700	120 498
Zusammen Deutsches Reich	650	47	8 046 718·758	41 262 370
Hierzu: Luxemburg	58	—	3 359 413·200	9 566 649
Deutsches Reich und Luxemburg	708	47	11 406 131·955	47 829 019
Im Jahre 1889	675	45	11 002 187·326	46 468 515

2. Production der Eisenhütten Deutschlands im Jahre 1890.

Roheisen. a) Holzkohlenroheisen (Masseln, Gusswaaren 1. Schmelzung, Bruch- und Wascheisen).

Staaten und Landesteile	Zahl der Werke, welche das Product darstellen		Von den bezeichneten Producten sind im Laufe des Jahres gewonnen worden	
	als Hauptproduct	als Nebenproduct	Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
I. Preussen.				
Prov. Schlesien, Reg.-Bez. Oppeln	2	—	1 237·000	142 110
„ Westfalen, Reg.-Bez. Arnsberg	2	—	3 433·600	445 170
„ Hessen-Nassau	7	—	12 182·431	1 754 736
Uebriges Preussen	2	—	3 010·200	350 368
Zusammen Kgr. Preussen	13	—	19 863·231	2 692 384
II. Uebrige deutsche Staaten	4	—	4 278·318	474 715
Zusammen Deutsches Reich	17	—	24 141.549	3 167 099
Im Jahre 1889	19	—	24 926·588	3 178 199

b) Steinkohlen- und Coksroheisen, sowie Roheisen aus gemischtem Brennstoff (Masseln, Gusswaaren 1. Schmelzung, Bruch- und Wascheisen.

I. Preussen.				
Prov. Schlesien, Reg.-Bez. Oppeln	11	—	507 607·000	29 682 457
„ Hannover, Reg.-Bez. Hildesheim, Osnabrück	2	—	205 067·040	10 230 883
„ Westfalen, Reg.-Bez. Arnsberg	19	4	991 532·527	61 240 850
„ Rheinland, Reg.-Bez. Coblenz	14	—	433 243·533	28 751 769
Reg.-Bez. Düsseldorf	7	2	708 220·027	42 267 756
„ Trier	5	—	367 055·152	17 970 114
Uebriges Preussen	4	—	55 780·085	3 673 869
Zusammen Kgr. Preussen	62	6	3 268 505·364	193 817 698
II. Bayern	2	—	65 589·035	3 366 030
III. Hessen	2	—	24 940 612	1 795 608
VI. Braunschweig	2	—	33 156·000	2 386 120
V. Elsass-Lothringen	7	—	640 224·370	31 972 900
VI. Uebrige deutsche Staaten	3	—	42 981·033	3 081 389
Zusammen Deutsches Reich	78	6	4 075 396·414	236 419 745
Hierzu Luxemburg	7	—	558 913·470	27 992 998
Deutsches Reich und Luxemburg	85	6	4 634 309 884	264 412 743
Im Jahre 1889	83	6	4 499 631·453	214 192 334

3. Die einzelnen Zweige der Roheisenverarbeitung nach den hauptsächlichsten Productionsgebieten.

Staaten und Landesteile	Producirende Werke Anzahl	Verschmolz. Eisenmaterial Tonnen zu 1000 kg	Gewonnene Giessereiproducte 2. Schmelzung. Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
1. Eisengiessereien (Gusseisen 2. Schmelzung).				
I. Preussen.				
Prov. Ostpreussen . .	18	4 496·0	4 069 628	589 133
„ Westpreussen . .	22	9 145·0	8 419·408	1 748 084
Stadt Berlin	30	56 529·3	46 374·441	9 438 267
Prov. Brandenburg . .	26	18 892·7	16 222·797	2 660 624
„ Pommern . . .	25	9 571·2	8 776·277	1 449 400
„ Posen	9	1 945·0	1 793·139	350 668
„ Schlesien . . .	80	117 391·0	105 950·454	17 307 912
„ Sachsen	58	73 370·7	65 950·567	14 345 752
„ Schleswig-Holstein	37	15 072·0	13 524·104	2 721 507
„ Hannover . . .	46	60 011·0	51 192·710	9 356 262
„ Westfalen . . .	123	131 605·6	112 338·369	19 600 375
„ Hessen-Nassau .	48	35 767·4	31 232·711	6 194 530
„ Rheinland u. Hohenzollern	164	272 273·0	230 687·621	34 354 397
Zusammen Königreich Preussen	686	806 069·9	696 532·226	120 116 911
II. Bayern	67	58 357·2	53 567·023	10 685 642
III. Sachsen	126	129 779·3	113 225·404	22 865 260
IV. Württemberg	38	29 034·0	27 000·136	5 865 217
V. Baden	36	27 578·6	24 965·443	4 698 888
VI. Hessen	25	18 841·0	14 976·079	2 676 410
VII Mecklenburg	17	4 808·2	4 394·160	895 261
VIII. Thüringen	30	10 258·6	8 780·678	1 839 050
IX. Oldenburg	11	4 238·1	3 820·715	859 003
X. Braunschweig	26	19 005·0	17 606·476	3 555 494
XI. Anhalt	14	12 517·1	10 572·357	2 501 463
XII. Lübeck	3	2 125·0	1 627·598	372 909
XIII. Bremen	3	1 241·5	1 170·665	320 718
XIV. Hamburg	13	7 123·8	6 265·384	1 309 422
XV. Elsass-Lothringen . .	45	44 014·1	36 971·051	7 213 242
Zusammen Deutsches Reich	1140	1 174 991·4	1 021 475·395	185 774 890
hierzu: Luxemburg	8	6 286·9	5 909·095	817 656
Deutsches Reich u. Luxemburg	1148	1 181 278·3	1 027 384·490	186 592 546
Im Jahre 1889	1119	1 137 228·1	989 621·519	172 917 217

Staaten und Landestheile	Producirende Werke Anzahl	An Eisenmaterial (Roheisen und andere Eisenmaterialien) ist im Laufe des Jahres verarbeitet worden Tonnen zu 1000 kg	An Fabrikaten aus Schweisseisen und Schweissstahl sind dargestellt: a) Rohluppen und Rohschienen zum Verkauf: Menge Tonnen zu 1000 kg	a) Rohluppen und Rohschienen zum Verkauf: Wert ℳ	b) Cementstahl zum Verkauf: Menge Tonnen zu 1000 kg	b) Cementstahl zum Verkauf: Wert ℳ	c) fertige Fabrikate: Menge Tonnen zu 1000 kg	c) fertige Fabrikate: Wert ℳ
2. Schweisseisenwerke (Schweisseisen und Schweissstahl).								
I. Preussen.								
Prov. Westpreussen	14	1 956·0	—	—	—	—	1 598·890	317 183
„ Schlesien	20	418 033·0	917·369	88 145	—	—	286 172·161	44 518 450
„ Sachsen	3	16 595·8	—	—	—	—	11 438 076	1 583 144
„ Hannover	4	15 726·0	57·650	14 388	—	—	10 384·054	1 572 865
„ Westfalen	82	504 574·5	27 840·867	2 972 398	504·000	83 416	336 422·699	51 722 849
„ Hessen-Nassau	9	21 921·6	413·634	59 077	—	—	15 200·962	2 981 801
„ Rheinland	55	826 545·5	18 671·170	1 797 025	—	—	568 062·358	86 299 843
Uebriges Preussen	13	3 147·2	0·341	40	—	—	2 276·929	1 014 533
Zusammen Königreich Preussen	200	1 808 499·6	47 901·031	4 931 073	504·000	83 416	1 231 556·129	190 010 668
II. Bayern	19	118 949·2	250·000	21 000	—	—	76 928·456	11 558 530
III. Sachsen	4	39 752·6	28 485	9 960	—	—	31 368·612	4 793 248
IV. Württemberg	6	6 081·0	—	—	—	—	4 273 802	1 017 182
V. Baden	7	3 868·6	—	—	—	—	3 117 768	675 895
VI. Braunschweig	3	12 172·0	—	—	—	—	8 399·738	1 362 008
VII. Elsass-Lothringen	11	196 729·1	23 721·660	1 881 059	—	—	125 628·178	17 237 893
VIII. Uebrige deutsche Staaten	5	8 168·1	—	—	—	—	5 384·951	862 830
Deutsches Reich	255	2 194 220·2	71 901·176	6 843 092	504 000	83 416	1 486 657,634	227 518 254
Im Jahre 1889	261	2 332 141·5	75 880·459	6 404 794	632·400	89 010	1 673 449·158	226 603 238
			An Fabrikaten aus Flusseisen und Flussstahl sind dargestellt:					
3. Flusseisenwerke (Flusseisen u. Flussstahl			a) Blöcke (Ingots) zum Verkauf		b) Halbfabrikate (Blooms, Billets, Platinen etc.) zum Verkauf		c) fertige Fabrikate	
I. Preussen.								
Prov. Schlesien	6	175 980·0	4 810 000	462 466	30 734·000	3 073 490	83 862·733	13 595 207
„ Hannover	4	179·236·0	11 891·515	1 011 071	45 695·000	4 661 000	82 253·449	13 059 893
„ Westfalen	51	930 217·0	42 893·203	4 472 410	92 829·762	11 105 547	575 754·995	100 049 780
„ Rheinland	32	1 227 169·4	55 907·903	4 762 568	163 735·136	16 243 498	715 177·841	118 347 318
Uebriges Preussen	2	1 562.0	—	—	—	—	1 483·907	558 897
Zusammen Königreich Preussen	95	2 514 164·4	115 502 621	10 708 515	332 393·898	35 083 535	1 458 532·925	245 601 095
II. Bayern	4	57 277·0	17 998·020	1 583 824	1 212 420	121 200	28 706·710	4 050 520
III. Sachsen	3	54 286·1	4 134·140	337 722	—	—	43 233·388	7 996 397
IV. Elsass-Lothringen	3	158 664·5	1 700·000	122 400	44 995·000	3 293 328	69 672·191	9 789 705
V. Uebrige deutsche Staaten u. Luxemburg	10	141 619·0	7 737·000	572 538	92 042·313	7 732 817	13 638·589	1 789 168
Deutsches Reich und Luxemburg	115	2 921 011·0	147 071·781	13 324 999	471 243·631	46 230 880	1 613 783·803	269 226 885
Im Jahre 1889	111	2 697 853·7	147 065·522	12 176 628	522 974·666	45 973 449	1 425 438·832	221 761 536

4. Eisenwaaren[1]) Ein- nnd Ausfuhr in Deutschland.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1891 die		im Jahre 1890 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Brucheisen und Abfällen aller Art von Eisen nicht unter No. 1 inbegriffen	50 570	591 091	194 628	406 811
„ Roheisen aller Art[2])	2 442 549	1 111 782	3 849 542	1 168 776
„ Eck- und Winkeleisen	7 244	746 885	10 700	511 602
„ Eisenbahnlaschen, Unterlagsplatten und Schwellen, eisernen	4 647	590 981	2 916	360 236
„ Eisenbahnschienen	157 735	[2]) 1 414 765	62 570	1 290 155
„ Radkranzeisen; Pflugschareneisen	94	2 509	145	3 550
„ schmiedbarem Eisen in Stäben, auch façonnirtem, Damascenerstahl und Bandeisen mit Ausschluss des unter No. 226 und 237 genannten	223 639	[2]) 1 933 669	289 410	1 446 192
„ Luppeneisen, noch Schlacken enthaltend; Rohschienen; Ingots	6 536	424 576	11 992	237 270
„ Eisenplatten: rohen auch abgeschliffenen aus schmiedbarem Eisen und Eisenguss; rohem, auch abgeschliffenem, sowie nur geglättetem (dressirtem) Eisenblech	25 381	616 115	48 430	591 665
„ dto. polirten gefirnissten etc. sowie dergl. Eisenblech mit Ausnahme des verzinnten	672	25 459	1 404	13 132
„ Weissblech (verzinntem Eisenblech) auch lackirt	11 655	4 197	42 738	3 382
„ Eisendraht, auch façonnirtem oder geglättetem mit Ausnahme des unter No. 236 u. 237 genannten	52 872	[2]) 985 622	57 303	1 342 939
„ dto. verkupfert, verzinnt, verzinkt, verbleit, vernickelt etc.	4 052	689 304	3 311	504 998
„ schmiedbarem Eisen in Form von Stäben oder eisernem Walzdraht, zur Kratzendrahtfabrikation	418	—	260	—
„ Geschossen aus Eisenguss, ganz groben, rohen	107	2 606	270	6 733
„ vorstehend nicht genannten, ganz groben Eisengusswaaren, rohen	92 676	192 783	116 456	182 370
„ Ambossen, Bolzen, Brecheisen, Eisenbahnlaschenkeilen, Hackennägeln und dergl. nachstehend nicht besonders aufgeführte ganz grobe Waaren	2 706	26 754	3 360	28 088
„ Ankern; ganz groben Ketten, mit Ausnahme der Ketten zur Kettenschleppschifffahrt	16 146	4 195	16 172	5 242
„ Brücken und Brückenbestandteilen, eisernen	2 788	65 547	514	64 100
„ Drahtseilen, mit Ausnahme der Drahtseile zur Tauerei	1 910	16 704	1 963	14 696

[1]) Der Begriff „Eisen" umfasst im Sinne des Zolltarifs auch den Begriff „Stahl". — Darunter fallen auch Legirungen von Eisen mit Chrom (Ferrochrom), mit Mangan (Ferromangan) und mit Wolfram (Wolframeisen), sowie Waaren aus solchen Legirungen. — Eisenfabrikate, welche im Veredlungsverkehr aus ausländischem Material hergestellt und ausgeführt wurden, sind von der Nachweisung hierunter ausgeschlossen.

[2]) Im Veredlungsverkehr sind ausserdem nach einer vorläufigen Zusammenstellung in der Zeit vom 1. Januar bis 31. December 1891 eingeführt: 397 373 (100 kg) Roheisen, und ausgeführt: 165 133 (100 kg) Eisenbahnschienen, 45 835 (100 kg) schmiedbares Eisen in Stäben etc., 32 283 (100 kg) *Eisendraht.*

Waarengattung	im Jahre 1891 die		im Jahre 1890 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Eisen zu groben Bestandtheilen von Maschinen, Schiffen oder Wagen roh vorgeschmiedet; Schiffssteven	2 630	13 392	1 7:2	14 527
„ Federn, Achsen, Radeisen, Rädern, Puffern etc. zu Eisenbahnwagen	26 920	333 685	44 218	288 472
„ Kanonenrohren von Eisen	31	9 254	330	11 161
„ gewalzten und gezogenen Röhren aus schmiedbarem Eisen, rohen	7 856	232 526	10 138	195 224
„ Eisenwaaren, groben	101 343	1 409 612	113 226	791 161
„ Drahtseilen zur Tauerei; Ketten zur Kettenschleppschifffahrt	19 973	—	4 827	—
„ feinen Eisenwaaren aus Eisenguss aller Art mit Ausschluss des Spielzeugs aus Eisen	3 201	137 371	3 010	131 858
„ Geschossen aus Eisen mit Bleimänteln	—	106	1	27
„ Spielzeug aus Eisenguss aller Art	446	5 523	250	5 785
„ feinen Eisenwaaren aus schmiedbarem Eisen, mit Ausnahme des Spielzeugs aus schmiedbarem Eisen und der Gewehre	11 688	—	11 648	—
„ Spielzeug aus schmiedbarem Eisen	308	—	233	—
„ Gewehren aller Art für Kriegszwecke	2 710	2 494	10 953	5 828
„ Jagd- und Luxusgewehren; Gewehrtheilen	1 643	1 663	1 453	1 194
„ Nähnadeln (auch Stick- und Stopfnadeln); Nähmaschinennadeln	104	10 113	102	9 652
„ Schreibfedern aus Stahl oder anderen unedlen Metallen	1 250	272	1 225	282
„ Uhrwerken zu anderen als Turm- und Taschenuhren; Uhrfournituren aus unedlen Metallen	342	2 932	342	2 441
„ Eisenwaaren, unvollständig declarirt	—	442	—	691
„ Eisenerzen	14 080 253	19 844 278	15 225 007	22 084 797

IX. Chlor und Salzsäure.

W. Donald in Saltcoats hat sein Verfahren zur Darstellung von Chlor (D. P. 45104)[1]) verbessert. Das durch Behandlung von Chlorwasserstoff mit Schwefel- und Salpetersäure erfolgende Gemisch von Chlor und Stickstoffperoxyd (N^2O^4) wird nach D. P. 57122 mit einer neuen Menge Chlorwasserstoffgas durch verdünnte Salpetersäure geleitet. Hier soll das Stickstoffperoxyd so auf den vorhandenen Chlorwasserstoff reagiren, dass das gesamte Chlor des letzteren frei wird

$$2\,HCl + N^2O^4\,(+\,Cl^2) = N^2O^3 + H^2O + 2\,Cl^2$$

Die entstandene salpetrige Säure bleibt bei der Salpetersäure zurück und reines Chlor geht fort. Die salpetrige Säure kann durch irgend eines der

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **11**, 107.

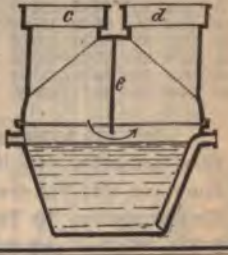
bekannten Mittel (Einleiten von Luft in die absorbirende Flüssigkeit) leicht zu Salpetersäure oxydirt werden. Dieses Verfahren hat gegenüber dem im D. P. 45104 behandelten, das nur mit einem Strom Chlorwasserstoffgas arbeitet, den Vorzug, dass eine Anhäufung von Stickstoffperoxyd, welches alsdann viel weniger leicht zu zersetzen ist, nicht mehr zu fürchten ist. Das neue Verfahren ist auch ökonomischer und kann mehr continuirlich durchgeführt werden. Zur Ausführung desselben wird ein Apparat beschrieben und dargestellt.

W. Remmert will beim Deacon'schen Chlorverfahren die Reactionswärme in der Weise ausnutzen, dass, sobald die Reaction das Ende des festen Materials erreicht hat, also eine Abgabe der Reactionswärme an weiteres Material in der Richtung des Gasstromes nicht mehr erfolgen kann, eine Umkehrung der Richtung dieses Gasstromes bewirkt wird. Die Reaction verläuft dann in umgekehrter Richtung ebenso gut wie vorher, und es wird an Brennmaterial gespart. Es müssen natürlich Rohrleitungen angelegt werden, welche den erhitzten Chlorwasserstoff sowol in den untern, als auch in den oberen Teil des Zersetzungsapparates leiten und die entstandenen Gase bezw. oben oder unten aus dem Zersetzer ableiten können. Das Verfahren lässt sich auch zur Ausführung anderer chemischer Processe, z. B. des Hargreaves'schen Sulfatverfahrens, anwenden (D. P. 59556).

R. Otto und Kloos haben in einem Ofen, in welchem Magnesiumoxychlorid zur Darstellung von Chlor und Salzsäure erhitzt wurden, Periklas (MgO)-Krystalle aufgefunden (Ber. 1891, 1480).

H. Wimpf in Bettenhausen ordnet in den Condensationstöpfen für Salzsäure zwischen dem Einflussstutzen *c* und dem Ausflussstutzen *d* eine bis nahe auf den Wasserspiegel herabreichende Scheidewand *e* an, damit die Gase in möglichst innige Berührung mit dem Wasser kommen (D. P. 58413).

Fig. 26.



G. Lunge u. Marchlewski haben die Volumgewichte von Salzsäure verschiedener Concentration von neuem bestimmt und geben in Z. angew. Ch. 1891, 133 folgende Tabelle.

Vol. Gew. bei 15° 4° (Luftl. R.)	Grad Beaumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure: Proc. HCl	Proc. 18 grād. Säure	Proc. 19 grād. Säure	Proc. 20 grād. Säure	Proc. 21 grād. Säure	Proc. 22 grād. Säure	1 Liter enthält Kilogramm: HCl	Säure von 18° B.	Säure von 19° B.	Säure von 20° B.	Säure von 21° B.	Säure von 22° B.
1·000	0·0	0·0	0·16	0·57	0·53	0·49	0·47	0·45	0·0016	0·0057	0·0053	0·004	0·0047	0·0045
1·005	0·7	1	1·15	4·08	3·84	3·58	3·42	3·25	0·012	0·041	0·039	0·0369	0·034	0·033
1·010	1·4	2	2·14	7·60	7·14	6·66	6·36	6·04	0·022	0·077	0·072	0·067	0·064	0·061
1·015	2·1	3	3·12	11·08	10·41	9·71	9·27	8·81	0·032	0·113	0·106	0·099	0·094	0·089
1·020	2·7	4	4·13	14·67	13·79	12·86	12·27	11·67	0·042	0·150	0·141	0·131	0·125	0·119
1·025	3·4	5	5·15	18·30	17·19	16·04	15·30	14·55	0·053	0·188	0·176	0·164	0·157	0·149
1·030	4·1	6	6·15	21·85	20·53	19·16	18·27	17·38	0·064	0·225	0·212	0·197	0·188	0·179

Vol. Gew. bei 15° / 4° (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure						1 Liter enthält Kilogramm					
			Proc. HCl	Proc. 18 grād. Säure	Proc. 19 grād. Säure	Proc. 20 grād. Säure	Proc. 21 grād. Säure	Proc. 22 grād. Säure	HCl	Säure von 18° B.	Säure von 19° B.	Säure von 20° B.	Säure von 21° B.	Säure von 22° B.
1·035	4·7	7	7·15	25 40	23·87	22·27	21·25	20·20	0·074	0·263	0·247	0·231	0 220	0·209
1·040	5·4	8	8·16	28·99	27·24	25·42	24·25	23·06	0·085	0·302	0·283	0·264	0·252	0·240
1·045	6·0	9	9·16	32·55	30·58	28·53	27·22	25·88	0·096	0·340	0·320	0·298	0·284	0·270
1·050	6·7	10	10·17	36·14	33·95	31·68	30·22	28·74	0·107	0·380	0·357	0·333	0·317	0 302
1·055	7·4	11	11·18	39·73	37·33	34·82	33·22	31·59	0·118	0·419	0·394	0·367	0·351	0·333
1·060	8·0	12	12·19	43 32	40·70	37·97	36·23	34·44	0·129	0·459	0·431	0·403	0·384	0·365
1·065	8·7	13	13·19	46·87	44·04	41·09	39·20	37·27	0·141	0·499	0·469	0·438	0·418	0·397
1·070	9·4	14	14 17	50·35	47·31	44·14	42·11	40·04	0·152	0·539	0·506	0 472	0·451	0·428
1·075	10·0	15	15·16	53·87	50·62	47·22	45·05	42·84	0·163	0·579	0·544	0·508	0·484	0·460
1·080	10·6	16	16·15	57·39	53·92	50·31	47·99	45·63	0·174	0·620	0·582	0·543	0·518	0·493
1·085	11·2	17	17·13	60·87	57·19	53·36	50·90	48·40	0·186	0·660	0 621	0·579	0·552	0·523
1·090	11·9	18	18·11	64·35	60·47	56 41	53·82	51·17	0·197	0·701	0·659	0·615	0·587	0·558
1·095	12·4	19	19·06	67·73	63·64	59·37	56·64	53·86	0·209	0·742	0 697	0 650	0·620	0·590
1·100	13·0	20	20·01	71·11	66·81	62·33	59·46	56·54	0·220	0·782	0·735	0·686	0·654	0 622
1·105	13·6	21	20·97	74·52	70·01	65·32	62·32	59·26	0·232	0·823	0·774	0·722	0·689	0 655
1·110	14·2	22	21·92	77·89	73·19	68·28	65·14	61·94	0·243	0·865	0·812	0·758	0·723	0 687
1·115	14·9	23	22·86	81·23	76·32	71·21	67·93	64 60	0·255	0·906	0·851	0·794	0·757	0 719
1·120	15·4	24	23·82	84·64	79·53	74·20	70·79	67·31	0·267	0·948	0·891	0·831	0·793	0·754
1·125	16 0	25	24·78	88·06	82·74	77·19	73 64	70·02	0·278	0 991	0·931	0 868	0·828	0·788
1·130	16·5	26	25·75	91·50	85·97	80·21	76·52	72·76	0·291	1·034	0·972	0·906	0·865	0·822
1·135	17·1	27	26·70	94·88	89·15	83 18	79·34	75·45	0·303	1·077	1·011	0·944	0·901	0·856
1·140	17·7	28	27·66	98·29	92·35	86·17	82·20	78·16	0·315	1·121	1 053	0·982	0·937	0·891
1·1425	18·0		28·14	100·00	93·95	87·66	83·62	79·51	0·322	1·143	1·073	1·002	0·955	0·908
1·145	18·3	29	28·61	101·67	95 52	89·13	85·02	80·84	0·328	1·164	1·094	1·021	0·973	0·926
1·150	18·8	30	29·57	105·08	98·73	92·11	87·87	83 55	0·340	1·208	1·135	1·059	1·011	0·961
1·152	19·0		29·95	106·43	100·00	93·30	89·01	84·63	0 345	1·226	1·152	1·075	1·025	0·975
1·155	19·3	31	30·55	108·58	102·00	95·17	90·79	86·32	0·358	1·254	1·178	1 099	1·049	0·997
1·160	19·8	32	31·52	112·01	105·24	98·19	93·67	89 07	0·366	1·299	1·221	1·139	1·087	1·033
1·163	20·0		32·10	114·07	107·17	100·00	95·39	90·70	0·373	1·326	1·246	1·168	1·109	1·054
1·165	20·3	33	32 49	115·46	108·48	101·21	96·55	91·81	0·379	1·345	1·264	1·179	1·125	1·070
1·170	20·9	34	33·46	118·91	111·71	104·24	99·43	94·55	0·392	1·391	1·307	1·220	1·163	1·106
1·171	21·0		33·65	119·58	112·35	104·82	100·00	95 09	0·394	1·400	1·316	1·227	1·171	1·113
1·175	21·4	35	34·42	122·32	114·92	107·22	102·28	97·26	0·404	1·437	1·350	1·260	1·202	1·143
1·180	22·0	36	35·39	125·76	118·16	110·24	105·17	100·00	0·418	1·484	1·394	1·301	1·241	1·180
1·185	22·5	37	36·31	129·03	121·23	113·11	107·90	102·60	0·430	1·529	1·437	1·340	1·279	1·216
1·190	23·0	38	37·23	132·30	124·30	115·98	110·63	105·20	0·443	1·574	1·479	1·380	1·317	1·252
1·195	23·5	39	38·16	135·61	127·41	118·87	113·40	107·83	0·456	1·621	1·523	1·421	1·355	1·289
1·200	24·0	40	39·11	138·98	130·58	121·84	116·22	110·51	0·469	1·667	1·567	1·462	1·395	1·326

Feit und Kubiersky stellen Bromwasserstoffsäure durch Destillation eines Gemisches von 100 g gepulvertem Bromkalium und 150 cbcm Schwefelsäure von 1·41 Vol.-Gew. her (Chem. Z. 1891, 444), Fileti und Crosa durch Einwirkung von 10 Tln. Brom auf ein Gemenge von 1 Tl. rotem Phosphor, 2 Tln. Wasser und Sand (Gazz. chim. **21,** 64); Newth leitet ein Gemisch von Wasserstoff und Bromdampf über elektrisch glühenden Platindraht (Chem. N. **64,** 215).

X. Schwefelsäure.

Der von Fish in Manchester construirte Schwefelverbrennungsofen ist so eingerichtet, dass man die Ansammlungen von Asche und Schmutz entfernen kann, ohne den Verbrennungsvorgang des Schwefels zu stören und ohne einen Verlust an letzterem herbeizuführen. Durch die mit Klappe *a*

versehene Thür *b* wird der Schwefel in den Ofen eingebracht, so dass er bereits brennenden Schwefel auf dem nach dem anderen Ende des Ofens zu geneigten Boden *c* vor sich herschiebt. Hierdurch gelangen die unverbrenn-

Fig. 27.

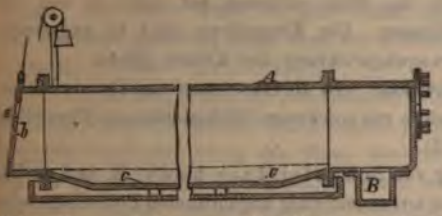
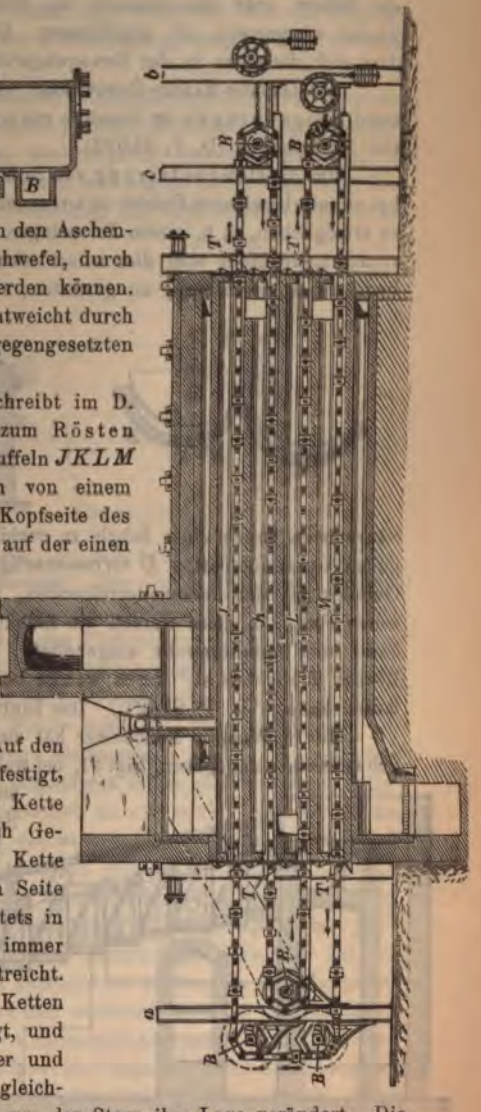


Fig. 28.



lichen Verunreinigungen allmälig in den Aschenfall *B*, von wo sie fast frei von Schwefel, durch eine seitliche Oeffnung entfernt werden können. Die entstandene schweflige Säure entweicht durch ein Rohr an dem der Thür *b* entgegengesetzten Ende des Ofens. (D. P. 62216.)

Die Rhenania in Aachen beschreibt im D. P. 61043 folgenden Muffelofen zum Rösten und Trocknen von Erzen. Die Muffeln *JKLM* liegen über einander und werden von einem Feuerzeug umspült. Die an jeder Kopfseite des Ofens angebrachten Achsen *B* sind auf der einen Seite an den feststehenden Ständern *a* gelagert, während auf der anderen Kopfseite des Ofens die Achsen *B* auf einer Schlittenführung zwischen den Ständern *b* und *c* gelagert sind und ein Verschieben in der Horizontalen ermöglichen. Auf den Achsen *B* sind die Sterne *D* befestigt, und auf diesen Sternen liegt eine Kette ohne Ende. Die Kette wird durch Gewichte, welche mittelst Rolle und Kette mit den Achsen *B* auf der rechten Seite des Ofens in Verbindung stehen, stets in Spannung gehalten, damit dieselbe immer in horizontaler Lage die Sohlen bestreicht. An den Verbindungsstücken der Ketten sind Rührer und Schaufeln befestigt, und zwar in der Weise, dass die Rührer und Schaufeln zur Wirkung kommen, gleichgültig, ob die Kette durch Drehung um den Stern ihre Lage verändert. Die

Verbindungsstücke werden, um ein leichtes Auswechseln der schadhaften Rührer und Schaufeln zu ermöglichen, mit ihren Enden schwalbenschwanzförmig in die Kettenglieder eingelegt. Die offenen Kopfenden des Ofens werden durch Klapptüren *T*, welche sich von selbst schliessen, nachdem ein Rührer oder eine Schaufel den Ofen verlassen hat oder in den Ofen wieder eingetreten ist, geschlossen. Die Klapptüren sind so angebracht, dass sich dieselben in der Bewegungsrichtung der Ketten öffnen.

Der Georgs-Marien-Bergwerks- und Hüttenverein in Osnabrück benutzt Kiesabbrände im Gemisch mit trockenem Gichtstaube zur Herstellung von Presssteinen (D. P. 61022).

Um die Concentrirung von Schwefelsäure bis 66° B. und darüber bei ununterbrochenem Betrieb in terrassenförmig angeordneten Porcellanschalen zu ermöglichen, d. h. einem Zerspringen dieser Schalen wirksam vorzubeugen, vorkommendenfalls aber dies sofort erkenntlich zu machen und eine schnelle, bequeme Auswechselung zu gestatten, sowie auch um eine Ausbreitung der

Fig. 29.

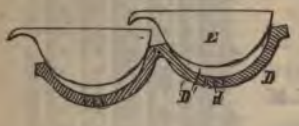
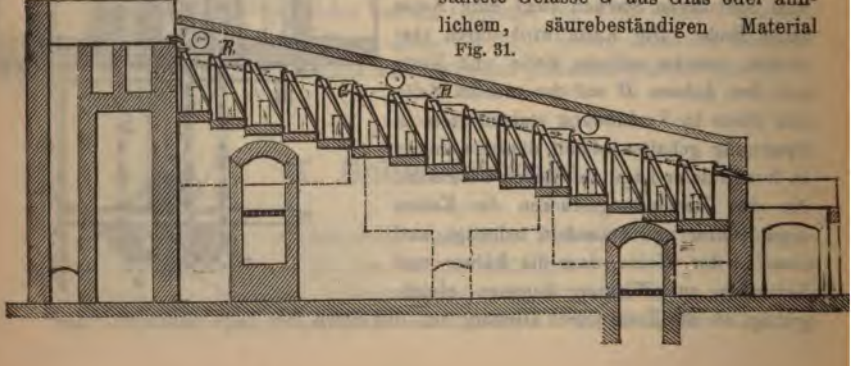


Fig. 30.

Säure beim Bruch einer Schale zu verhindern, ordnet Ch. Négrier in Périgueux Gusseisenplatten *D* terrassenartig an, welche in der Richtung des Gefälles mit sich aneinanderreihenden, muldenartigen Vertiefungen D^1 versehen sind. In diese werden die halbkugelförmigen Porcellanschalen *E* auf Sand oder Asbestgewebe eingebettet. Am tiefsten Punkt der Mulden sind Löcher *d* angebracht, durch welche bei Bruch einer Schale die Säure auslaufen kann. (D. P. 61321.) Die Einrichtung soll sich gut bewähren.

Th. G. Webb in Manchester hat eine Vorrichtung zur Concentration von Schwefelsäure angegeben, Fig. 31, bei welcher cylindrisch oder beckenartig gestaltete Gefässe *G* aus Glas oder ähnlichem, säurebeständigen Material

Fig. 31.



treppenförmig in einem gemeinsamen Heizraum H angeordnet sind. Jedes Gefäss ist mit einer Ueberlaufschnauze versehen und enthält ein oben und unten offenes Glasrohr R, so dass die aus einem Gefäss ablaufende Säure durch das Glasrohr des nächsten niedrigeren Gefässes auf den Boden desselben gelangt. Auf diese Weise ist man sicher, dass sämtliche Teile der Flüssigkeit, während dieselben nach oben zur Abflussöffnung steigen, der Erhitzung ausgesetzt werden. (D. P. 61752.)

Die Schwierigkeiten der Schwefelsäure-Concentration in gusseisernen Gefässen, welche besonders darin liegen, dass die sich condensirende herabfliessende verdünnte Säure das Eisen stark angreift, und dass der Helm, in welchen die Dämpfe der verdünnten Säure aufsteigen, aus Platin oder Blei hergestellt werden musste und nur schwierig mit dem eisernen Condensationsgefäss zu verbinden war, suchen die Fabriques de produits chimiques de Thann & de Mulhouse (Scheurer-Kestner) durch folgende Einrichtung zu überwinden (Fig. 32 u. 33). Damit das Eisen durch die dünnere, condensirte Säure nicht angegriffen werde, ist zum Schutz des Eisens an dem Platinring gh eine Traufe ga angeordnet. Das Concentrationsgefäss wird nach oben entweder durch einen Platinhelm p oder eine bleierne Kühlerglocke abgeschlossen. Die Verbindung des Platinringes gh und der Traufe ga mit dem Helm p zeigt Fig. 32. Bei Anwendung einer Kühlerglocke aus Blei ist das an Ring und Traufe sich anschliessende Platinblech $gbcd$ in der durch Fig. 33 dargestellten Weise gebogen. Diese Anordnung gestattet, möglichst an Platin zu sparen, Platingefässe für die Concentration der von den Bleipfannen kommenden 60grädigen Säure nur bis zu etwa 65° zu benutzen (d. h. nur für die Temperaturen zu verwenden, in denen Platin am wenigsten angegriffen wird) und die weitere Concentration bis 66° (bis 97·5 Proc. Säuregehalt) in eisernen Gefässen vorzunehmen. (D. P. 61331.)

Fig. 32.

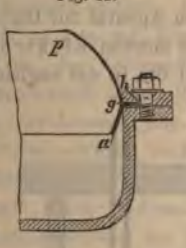
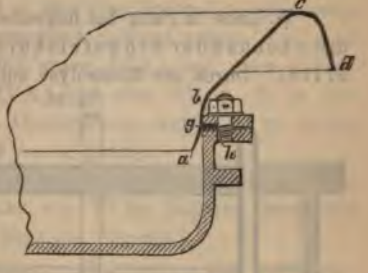


Fig. 33.



M. Neuerburg in Köln stellt die Concentrations-Apparate aus Kupfer her, welches da, wo das Metall mit Schwefelsäure in Berührung kommt, vergoldet sind. (D. P. 58511.) Ein solcher Kessel wird allerdings bei der geringsten Verletzung der Goldschicht unbrauchbar werden, da eine Reparatur kaum möglich sein dürfte. Beachtenswerter erscheint daher die von Heräus in Hanau unternommene Herstellung der Concentrationsapparate aus vergoldetem Platin. H. hat gefunden, dass gewisse Platinlegirungen und besonders Gold viel widerstandsfähiger gegen Schwefelsäure sind, als reines Platin. Setzt man den Gewichtsverlust des reinen Platins = 100, so ergiebt sich für technisch

reines Platin = 90, Platin + 10 Proc. Iridium = 58, Feingold = 13. Die Gewichtsabnahme des Goldes beträgt also nur den siebenten Teil derjenigen, welche das bisher zu Concentrationskesseln verwandte reine Platin erleidet. Die verschiedene Concentration der Schwefelsäure, sowie ihrer Verunreinigungen dürften allerdings nicht ohne Einfluss sein. Zur Herstellung der Bleche, aus welchen die Kessel angefertigt werden, muss eine absolut feste Verbindung des Platins mit der Goldschicht benutzt werden. Diese wird erzielt, indem geschmolzenes Gold auf die über den Schmelzpunkt des Goldes erhitzten Platinbarren gegossen wird, worauf dann durch Auswalzen die Bleche in der gewöhnlichen Weise fertig gestellt werden. Die Kessel haben im Betriebe in jeder Hinsicht die Probe vollkommen bestanden.

Auch Hasenclever rühmt die Heräus'schen Gold-Platin-Apparate (Chem. Ind. 1892, 71).

G. Léon in Paris hat folgenden Apparat zur Darstellung wasserfreier und rauchender Schwefelsäure mittelst Elektrolyse angegeben (D. P. 57118). Durch die Elektrolyse soll die in der englischen Schwefelsäure verbliebene geringe Menge Wasser als Wasserstoff und Sauerstoff ausgeschieden werden. Um die von Berthelot, Geuther, Warburg u. a. hierbei beobachtete elektrolytische Zersetzung der Schwefelsäure thunlichst zu vermeiden, ist es erforderlich, dass man sehr breite Platinelektroden verwendet, dieselben direct kühlt, einander sehr nähert und ihnen eine gewisse Höhe giebt. Unter Zugrundelegung dieser Bedingungen besteht das Wesentliche des Apparates (Fig. 34 u. 35) in einer in das Schwefelsäurebad eingehängten innerlich gekühlten negativen Elektrode *C* mit innenliegendem, von kaltem Wasser durchströmtem Messingkasten und einer dieselbe rinnenartig umgebenden, offenen positiven Elektrode *D* mit Durchgangs-

Fig. 34.

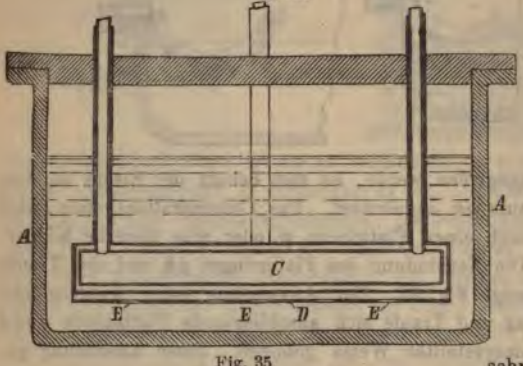


Fig. 35.

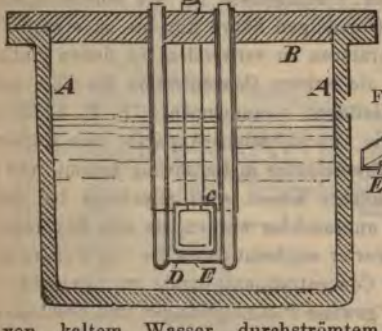


Fig. 36.

öffnungen *E*, welche Elektroden in den äusserlich gekühlten Behälter *A* eingehängt sind.

Lunge und Kossmann wollen durch Elektrolyse einer Lösung von schwefligsaurem Zink, erhalten durch Einleiten von Röstgasen in einen wässrigen Brei von geröstetem Zinkerz, neben Zink eine verdünnte Schwefelsäure gewinnen (D. P. 57761).

Einem Bericht von A. Schertel (in Chem. Ind. 1892, 166 u. f.) über Fortschritte in der Schwefelsäurefabrikation im Jahre 1891 entnehmen wir das folgende. Retter hat an drei Systemen der vormals Ohlendorff'schen Guanowerke in Hamburg die Vorgänge in der Bleikammer mittelst Gasanalysen und Temperaturmessungen verfolgt. Das System hatte nur eine Kammer von 57·3 m Länge, 8·3 m Breite und 6·3 m Höhe. Proben der Gase wurden genommen: 1) aus dem Verbindungsrohre zwischen Gloverturm und Kammer. 2) 1·5 m von der Vorderwand entfernt, 1 m über dem Boden (I u.) und unter der Decke (I o.). 3) 10 m von der Vorderwand entfernt unten (II u.) und oben (II o.) 4) 28 m von der Vorderwand unten (III u.) und oben (III o.). 5) 48·3 m von der Vorderwand unten (IV u.) und oben (IV o.). 6) Im Abzugsrohre hinter dem Gay-Lussac. Die Absaugröhren ragten 1·5 m in die Kammer hinein und waren schwach nach innen geneigt.

Bei normalem Betriebe des Einkammersystems, bei welchem in 24 Stunden 3000 kg Pyrit mit einem Aufwande von 60 kg Salpeter verarbeitet wurden, war die Zusammensetzung der Gase die folgende:

	Glover-rohr	I.		II.		III.		IV.		Abzugs-rohr
		u.	o.	u.	o.	u.	o.	u.	o.	
SO^2 . . .	6·201	0·601	0·610	0·211	0·228	0·033	0·035	Spur	0	0
N^2O^3 . . .	0·092	0·108	0·111	0·122	0·131	0·128	0·129	0·103	0·102	0·010
NO . . .	0·063	0·025	0·025	0·018	0·017	0·009	0·009	0·004	0·004	0
O	8·638	6·871	6·850	6·240	6.259	6·007	6·010	5·831	5·600	5.602
N	85·006	92·395	92.408	93·409	93·365	93·823	93·817	94·062	94·296	94·390

Nitrose auf dem Glover in 100 Gew.-Tln. = 1·7 Tl. N^2O^3 = 3·8 Tl. $NaNO^2$; Nitrose auf dem Gay-Lussac in 100 Gew.-Tln. = 1·8 Tl. N^2O^3 = 4·0 Tl. $NaNO^2$.

Die auffallend rasche Abnahme der schwefligen Säure gleich nach ihrem Eintritt in die Kammer ist wahrscheinlich nur scheinbar, da die Probe aus einer „toten" Ecke, in welche die frischen Gase nicht leicht fliessen konnten, genommen war. Man sieht, dass zwischen den Probestellen II und III nur noch eine geringe, jenseits des Punktes III so gut wie keine Reaction mehr erfolgt. Auch ist darauf hinzuweisen, dass bei normalem Kammergange mit der schwefligen Säure auch das Stickoxyd aus der Gasmischung verschwindet oder vielmehr in salpetrige Säure übergeht, wie bereits von Lunge und Naef beobachtet worden ist.

Durch verminderte sowie durch zu reichliche Luftzufuhr und durch zu geringe Gaben von Salpeter wurde absichtlich ein unnormaler Betrieb verursacht und die dabei auftretenden Erscheinungen untersucht.

Bei schwacher Luftzufuhr zeigte sich, dass im letzten Teile der

Kammer noch Reaction stattfindet und aus dem Gay-Lussac noch Schwefligsäure und Stickoxydgas entweichen.

Arbeitet das System mit verstärkter Luftzufuhr, so wird ein Teil der schwefligen Säure der Reaction entgehen. Dem Stickoxyde ist trotz der Gegenwart grosser Sauerstoffmengen nicht genügende Zeit zur Oxydation gegönnt, und der Gay-Lussacturm vermag den rascher durchstreichenden Gasmassen die salpetrige Säure nicht mehr zu entziehen.

Ist die Kammer mit zu wenig Salpetersäure beschickt, so reicht der Kammerraum nicht aus, um alle schweflige Säure zu oxydiren. Es gelangt also schweflige Säure in den Gay-Lussacturm, und es kann der Fall eintreten, dass sich in demselben der Kammerprocess fortsetzt. Dann entwickelt die in den Turm eintretende schweflige Säure aus der ihr entgegentropfenden nitrosen Säure Stickoxyd, welches zum Teile aus dem Turme in's Freie gelangt.

Die im Einkammersysteme herrschenden Temperaturen wurden an denselben Stellen gemessen, von welchen Proben abgesaugt worden sind; die Thermometer ragten 30 cm in die Kammer hinein. Die nachstehende Tabelle giebt die Temperaturen mit den Schwankungen zwischen zwei Kieschargen (2 Stunden).

3000 kg Kies, 60 kg Salpeter in 24 Stunden. Gloverturm mit Nitrose und Wasser gespeist.

	Aussen-Luft	Glover	I. u.	I. o.	II. u.	II. o.	III. u.	III. o.	IV. u.	IV. o.	Kammerende	Eintritt in den Gay-L.
Minimaltemp.	4	85	39	46	39	43	34	36	33	34	28	14
Maximaltemp.	5	90	43	50	42	47	37	40	33	35	30	14

Durch Maximumthermometer, welche man an 4 m langen Stäben durch die Stutzen einführte, wurden die Temperaturen in Verticalquerschnitten gemessen. Zwischen 0·30 m und 4·0 m Entfernung von der Wand wurden an der Probestelle I u. 53° bis 55·5°, an den übrigen Probestellen noch geringere Temperaturunterschiede beobachtet. So weite Unterschiede als Sorel annimmt, fanden sich also nicht.

Weil die Leistung der Anlage mit einer Kammer eine so niedrige war, dass man mit einer täglichen Beschickung von 3000 kg Kies und 60 kg Salpeter an der Grenze stand, über welche hinaus ein geregelter Betrieb nicht mehr statthatte, so teilte man die beschriebene Kammer in zwei, dergestalt, dsss eine grössere Vorkammer von 36·9 m Länge und 1932·5 cbm Inhalt und eine kleinere Nachkammer von 18·5 m Länge und 968·9 cbm Inhalt entstand. Zwischen beiden Kammern wurde ein Gang von 1·9 m Breite hergestellt. Dadurch wurde eine Verminderung des Kammerraumes um 3·3 Proc. (99·5 cbm) und eine Vergrösserung der Oberfläche um 2·8 Proc. (50·5 qm) bewirkt. Durch diese Umänderung wurde erreicht, dass man nun in 24 Stunden 4200 kg Kies, das sind 40 Proc. mehr, mit demselben Salpeterverhältniss von 4·4 Natriumnitrat auf 100 kg Schwefel verarbeiten konnte.

Seit durch die neueren Untersuchungen in hohem Grade wahrschein-

lich geworden ist, dass der in der Bleikammer schwebende Schwefelsäurenebel die Salpetrigsäure bindet und dadurch das Fortschreiten der Schwefelsäurebildung hemmt, ist die Kenntnis des Verhaltens der nitrosen Säuren unter den verschiedenen in der Kammer möglichen Verhältnissen wichtig geworden. Deshalb hat schon Sorel einige Versuche über die Spannung der in Schwefelsäure gelösten Salpetrigsäure ausgeführt. Nun hat Lunge (Z. angew. Ch. 1891, 37), unterstützt von R. Zalocziecki und L. Marchlewski, die Mengen der Salpetrigsäure bestimmt, welche nitrose Schwefelsäuren verschiedener Concentration bei Temperaturen zwischen 50° C. und 90° C. während einer Stunde an je 5 l durchstreichende trockene reine Kohlensäure abgeben. Aus den Ergebnissen der zahlreichen Versuche wurden Curven construirt, und mit Hilfe dieser wurden Tabellen für die Salpetrigsäure-Spannung der nitrosen Schwefelsäure angefertigt. Zu den Versuchen dienten Säuren folgender Concentration: 1) 78-proc. H^2SO^4 mit 29·69 g bis 49·25 g N^2O^3 im Liter, 2) 76-proc. H^2SO^4 mit 20·9 g bis 48·29 g N^2O^3 im Liter, 3) 71·5-proc. H^2SO^4 mit 5·14 g bis 32·18 g N^2O^3 im Liter, 4) 69-proc. H^2SO^4 mit 2·36 g bis 19·86 g N^2O^3 im Liter. Schwächere Schwefelsäure vermag die Salpetrigsäure nur noch lose zu binden. Der Verlauf der Curven zeigt, dass in den stärkeren Säuren und bei niedriger Temperatur die Salpetrigsäure als Nitrosylschwefelsäure gebunden ist, durch zunehmende Temperatur oder Verdünnung aber frei wird und entweicht. — In der Praxis werden jene Fälle die häufigsten sein, welche die schwächeren der zu den Versuchen gewählten Säuren (54° und 56° B.) darbieten. Denn bei normalem Betriebe wird die Stärke der Kammersäure selten über 55° B. hinausgehen. Gesetzt den Fall, es bilde sich Tropfsäure von 52° B. (mit etwa 65·5 Proc. H^2SO^4), die Temperatur an der Wand betrage 60° und im Innern der Kammer 70°, so wird, weil durch einen Querschnitt der Kammer überall gleiche Dampfspannung herrschen muss, die Säure in der Atmosphäre der inneren Kammer 55° B. (70 Proc. H^2SO^4) besitzen. Enthält eine Schwefelsäure von dieser Concentration bei gewöhnlicher Temperatur 1 g N^2O^3 im Liter, so giebt sie davon bei 70° C. an einen Gasstrom in der Stunde nur 0·175 g ab; war der ursprüngliche Gehalt 5 g N^2O^3 im Liter, so hat sie bei 70° C. 1·500 g N^2O^3 abgegeben. Unter gleichen Umständen entspricht einer Tropfsäure von 54° B. (69 Proc. H^2SO^4) im Inneren der Kammer eine Säure von ungefähr 56° B. (72 Proc. H^2SO^4). Wird in einem Liter solcher Säure 1 g N^2O^3 gelöst, so giebt sie bei 70° nur 0·036 g davon ab; beträgt der Salpetrigsäuregehalt 5 g im Liter, so vermag der Gasstrom in der Stunde nur 0·436 g zu entziehen.

Hasenclever (Chem. Ind. 1892, 71) beziffert für das Jahr 1890 die Production von Schwefelkies in Deutschland auf 124000 t; beim Rösten dieser im allgemeinen nicht schwefelreichen Erze gewinnt man pro 100 kg Kies circa 145 Schwefelsäure. 8200 t Kies wurden ausgeführt, etwa 20000 t mögen in der Papierfabrikation zur Herstellung von Sulfitcellulose verwandt worden sein, so dass etwa 124000—28200 = 95800 t deutscher Schwefel-

kies im Jahre 1890 zur Schwefelsäure-Fabrikation benutzt wurden. An spanischem und portugiesischem Kies sind 1890 209000 t importirt worden. Diese Erze enthalten etwa 50 Proc. Schwefel und geben ca. 172 Proc. Schwefelsäure 60° B. Schwefel dürfte zur Herstellung von Schwefelsäure kaum Verwendung finden, dagegen hat die Schwefelsäurefabrikation aus Zinkblende von Jahr zu Jahr zugenommen und erreichte 1890 ca. 75313 t. Nach privaten Mitteilungen der Hütten zu Oker, Mansfeld und Freiberg betrug dort die gesamte Production an Schwefelsäure im Jahre 1890 43689 t auf 60° B. berechnet.

Aus Gasmasse werden wol pro Jahr nicht mehr als 10000 t Schwefelsäure von 60° B. gewonnen werden, so dass die Berechnung der deutschen Schwefelsäureproduction folgende Zahlen ergiebt:

	Schwefelsäure von 60° B.
Aus deutschem Kies 95800 t à 145 Proc.	= 138910
Aus spanischem Kies 209000 t à 172 Proc.	= 359480
Aus Zinkblende	75313
Aus den Hüttenwerken Freiberg, Oker und Mansfeld (nach genauen Privatmitteilungen)	43689
Aus Gasreinigungsmasse, taxirt zu	10000
Gesamtproduction	627392 t.

Der wachsende Consum an Schwefelsäure erklärt sich bei dem vielfachen Verbrauch dieses Artikels aus dem Wachsen der deutschen Gesamt-Industrie.

Statistik.

I. Im Jahre 1890 wurden im Deutschen Reich gewonnen:

Erz bezw. Metall	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben		Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
	als Hauptproduct	als Nebenproduct		
1. Schwefel (rein in Stangen, Blöcken und Blüten).				
I. Preussen (ausschl. Comm.-Harz)	—	3	1 598·045	159 804
II. Uebrige deutsche Staaten . .	—	2	317·070	19 437
Zusammen Deutsches Reich . .	—	5	1 915·115	179 241
Im Jahre 1889	1	6	2 394·203	253 385
2. Schwefelkies.				
I. Preussen.				
Prov. Schlesien	4	8	5 148·900	41 150
„ Westfalen	5	4	105 459·500	820 652
Uebriges Preussen	1	8	696·683	6 244
Zusammen Königreich Preussen	10	20	111 305·083	868 046
II. Uebrige deutsche Staaten . .	1	4	11 066·520	139 711
Zusammen Deutsches Reich .	11	24	122 371·603	1 007 757
Im Jahre 1889	11	21	117 365·628	890 611
Sonstige Vitriol- und Alaunerze . .	6	1	1 379·170	7 683
Im Jahre 1889	5	1	695·810	5 984

Erz bezw. Metall	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben		Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
	als Hauptproduct	als Nebenproduct		
3. Schwefelsäure.				
a) Englische.				
I. Preussen.				
Prov. Brandenburg	2	—	15 675·834	655 681
„ Schlesien	7	—	48 146·765	1 789 223
„ Sachsen	4	1	39 256·610	1 455 873
„ Schleswig-Holstein	3	—	6 880·965	177 107
„ Hannover	6	2	24 139·264	573 861
„ Westfalen	10	1	38 582·452	1 134 104
„ Hessen-Nassau	2	—	45 988·000	1 581 750
„ Rheinland	11	—	85 699·313	2 418 403
Uebriges Preussen	4	—	25 698·119	828 245
Zusammen Königreich Preussen (auschl. Comm.-Harz)	49	4	330 067·322	10 614 247
II. Bayern	3	—	7 914·468	316 904
III. Sachsen	—	2	16 304·291	558 894
IV. Hessen	2	—	33 290·240	898 707
V. Braunschweig (einschl. Comm.-Harz	1	1	15 677·554	588 770
VI. Hamburg	4	—	24 493·795	933 400
VII. Elsass-Lothringen	2	—	13 737·939	539 213
VIII. Uebrige deutsche Staaten	2	—	18 595·600	540 538
Zusammen Deutsches Reich	63	7	460 081·209	14 990 673
b) Rauchendes Vitriolöl.				
Deutsches Reich	—	3	3 962·724	324 999
Im Jahre 1889 a) und b) zusammen	65	13	431 258·120	14 191 631
4. Vitriole.				
a) Eisenvitriol.				
I. Preussen	2	20	6 363·456	158 828
II. Sachsen	—	2	885·454	36 862
III. Uebrige deutsche Staaten	1	7	1 102·091	33 914
Zusammen Deutsches Reich	3	29	8 351·001	229 604
Im Jahre 1889	5	30	9 176·305	273 715
b) Kupfervitriol.				
Deutsches Reich	—	13	5 854·342	2 499 027
Im Jahre 1889	1	10	4 817·984	2 018 794
c) Gemischter Vitriol.				
Deutsches Reich	1	3	344·012	44 091
Im Jahre 1889	1	3	292·891	37 460
d) Zinkvitriol.				
Deutsches Reich	—	10	3 769·334	242 732
Im Jahre 1889 incl. Nickelvitriol	—	11	2 684·648	168 219
e) Zinnsalz und Nickelvitriol	—	2	102·894	125 557
Im Jahre 1889	—	—	—	—

II. Ein- und Ausfuhr.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt.

Waarengattung	im Jahre 1891 die		im Jahre 1890 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Schwefel, auch pulverisirtem . . .	171 721	10 370	175 938	8 085
„ Schwefelsäure	71 892	166 250	88 014	168 767
„ Vitriol: blauem (Kupfervitriol) . .	11 049	13 682		
„ do.: grünem (Eisenvitriol); auch gemischtem Eisen- und Kupfervitriol	4 990	20 736	[1]) 23 082	[1]) 66 136
„ do.: weissem (Zinkvitriol)	1 249	3 311		

XI. Wasserstoff, Sauerstoff, Ozon, Kohlensäure, Salpetersäure.

Fig. 37.

Delmard in Paris hat folgenden elektrolytischen Wasserzersetzungsapparat construirt. Um die Platinelektroden und die Glocken zum Auffangen von Sauerstoff und Wasserstoff entbehrlich zu machen, wird innerhalb des eisernen Rohres *g* ein unten offenes Rohr *h* aus demselben Material eingesetzt, so dass der Deckel *l* des letzteren auch das weitere Rohr oben verschliesst. Ueber das innere Rohr ist ein Asbestgewebesack gezogen und am oberen Ende des ersteren befestigt. Das innere Rohr ist mit Löchern *o* unterhalb des Niveaus der zu zersetzenden Flüssigkeit (Natronlauge) versehen. Das eine der entwickelten Gase sammelt sich daher im innern Rohre an, das andere im Zwischenraume zwischen diesem und dem äussern. (D. P. 58282.)

Jägenhorst in Hannover beschreibt im D. P. 55062 eine Einrichtung zur Herstellung von Wasserstoffgas. Senkrechte Retorten, welche mit einer Mischung von Eisenkörnern und Holzspänen angefüllt sind, enthalten in ihrem Innern Heizkammern, durch deren Rostfeuerung die Holzspäne verkohlt und vergast werden. Die Gase werden durch einen Kühler in einen Gasometer geleitet, von wo aus sie in Brenner in die Heizkammern zurückgeleitet werden, um hier verbrennend, die Wärme für den Wasserstoffentwickelungsprocess in den Retorten zu liefern. In diese, welche jetzt ein Gemisch von Eisen und Kohle ent-

[1]) Darunter: Kupfervitriol: Einfuhr 9527, Ausfuhr 43165; Eisenvitriol, auch gemischter Eisen- und Kupfervitriol: Einfuhr 7371, Ausfuhr 19769; Zinkvitriol: Einfuhr 6184, Ausfuhr 3202 (100 kg).

halten, wird nun Dampf eingeleitet. Das hier entwickelte Gasgemisch aus Kohlensäure und Wasserstoff gelangt, nachdem es einen Kühler passirt hat, in einen Raum, wo die Scheidung beider Gase durch Diffusion erfolgt. In diesem Behälter befindet sich nämlich ein aus Thon und Holzkohle hergestellter Hohlkörper, durch dessen Wandung das Wasserstoffgas hindurch diffundirt. Dasselbe wird aus dem Innern des Hohlkörpers fortgeleitet, während die Kohlensäure aus dem äussern Raum entweicht.

Nach dem Zusatz-D. P. 60287 wird in die Gasleitung noch ein Kasten eingeschaltet, welcher eine perforirte Platte enthält, damit sich hier mitgerissener Russ ablagern kann.

Das Bariumsuperoxydverfahren zur Darstellung von Sauerstoff wird von Th. Elkan in Berlin in folgender Weise ausgeführt. Die den Baryt enthaltenden Retorten sind vertical in einem Ofen angeordnet, wo sie durch Generatorgasflammen dauernd auf die Temperatur erhitzt werden, welche zur Entwickelung des Sauerstoffs aus dem Bariumsuperoxyd erforderlich ist. Die niedrigere, zur Absorption des Sauerstoffs durch den Baryt erforderliche Temperatur wird dadurch hervorgebracht, dass man einen grossen Ueberschuss kalter Luft durch die heisse Masse strömen lässt. Die Luft wird vermittelst einer Pumpe zuerst durch ein System von zwei mit Aetzkalk gefüllten kleinen Türmen und einem Aetznatron enthaltenden Turme gepresst (nicht etwa gesaugt) und gelangt dann, auf diese Weise entkohlensäuert und getrocknet, in die Retorten. Durch eine sinnreiche Vorrichtung sperrt die Pumpe nach etwa 5 Minuten das Luftzuströmungsrohr automatisch ab und wirkt dann evacuirend. Der anfangs noch mit Luft gemischte Sauerstoff wird abgeblasen, bis nach etwa $1\frac{1}{2}$ Minute ein Umschlagventil in Thätigkeit gesetzt wird und den nunmehr reinen Sauerstoff in den Sammelgasbehälter schickt, worauf nach 3 Minuten wieder das Lufteinpressen beginnt. Das Sauerstoffgas wird mittelst einer Compressionspumpe unter einem Druck von 100 Atm. in nahtlose Stahlcylinder gepresst, in welchen es zur Versendung kommt. Bei der Maschine können die gewöhnlichen Schmiermittel nicht angewendet werden; als solches dient Wasser, das zugleich die Kühlung des Apparates bewirkt. Das Sauerstoffgas findet u. a. vielfach Anwendung zur Bereitung von Schwefelsäureanhydrid und rauchender Schwefelsäure.

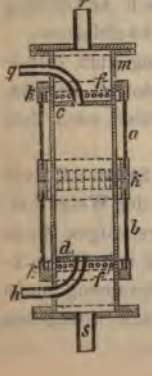
Brin's Oxygen-Company in London hat eine Vorrichtung zum selbstthätigen Wechseln der Richtung, in welcher Gase durch Retorten strömen, construirt, welche hauptsächlich bei der Bereitung von Sauerstoff nach dem Bariumsuperoxydverfahren zur Anwendung kommen soll.

Parkinson in Stratford stellt die zur Darstellung von Sauerstoff nach Tessié du Motay's Verfahren dienende Permanganatmasse in der Weise her, dass Kalium- oder Natriumpermanganat mit Kaolin zu einer breiartigen Masse zusammengemischt und das Ganze in einem teilweisen Vacuum behufs Trocknung und Erhärtung erhitzt wird. Die Masse ist alsdann schwammig porös und als solche besonders geeignet, Gase leicht aufzunehmen, bezw. abzugeben (D. P. 62271).

Bowman in Dulwich stellt Sauerstoff dar nach dem Tessié du Motay-schen Verfahren aus einem Gemisch von Natriumhydrat und einem Manganoxyd durch abwechselnde Behandlung desselben in der Rotglut mit atmosphärischer Luft und dann mit Wasserdampf. Zu dem Ende werden die Retorten in zwei Gruppen angeordnet, ihre Verbindung wird mit einer geeigneten Umsteuerung versehen und der Betrieb derart geregelt, dass das erzielte mangansaure Natrium in der einen Gruppe nur teilweise zersetzt, während dieser Zeit die Mischung in der anderen Gruppe regenerirt und der bei einer jeden Umsteuerung in der einen Gruppe auftretende unreine Sauerstoff in die andere zurückgeleitet wird. Hierdurch wird jedem Verlust an Sauerstoff vorgebeugt und ein ununterbrochener Betrieb ermöglicht. Das zu glühende Ausgangsmaterial erhält man dadurch, dass man Natriumhydrat zunächst bis zum Glühen erhitzt, demselben Manganoxyd oder -superoxyd unter stetigem Rühren zur Erzielung eines körnigen Gemisches zusetzt, die Körner mit schwarzem Kupferoxyd bestreut und das Product schliesslich im Luftstrom glüht (D. P. 59554).

Sehr wirksame Ozonröhren stellt die Firma Siemens & Halske her. Die elektrische Schaltung bestand bisher darin, dass man zwischen zwei Belegungen von entgegengesetzter elektrischer Ladung eine oder zwei dielektrische Schichten und die zu ozonisirende Gasschicht stellte. Durch den Wechsel der Ladungen an den Belegungen entstanden dann in der Gasschicht elektrische Ladungsströme, deren Weg direct von einer Belegung zur anderen führte. War die Grundform der Ozonröhre cylinderförmig, so war man genötigt, der inneren, von den dielektrischen Schichten umhüllten Belegung eine leitende Verbindung nach aussen zu schaffen, was zu Uebelständen, namentlich Isolationsfehlern Veranlassung gab. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, wenden S. & H. elektrische Schaltungen an, bei denen beide Belegungen aussen oder auf derselben Seite der dielektrischen Schicht liegen. Zu diesem Zweck muss dann noch ein dritter leitender Körper angewendet werden; derselbe liegt jedoch auf der anderen Seite der dielektrischen Schicht und ist isolirt und ohne Verbindung mit den Belegungen.

Fig. 38.

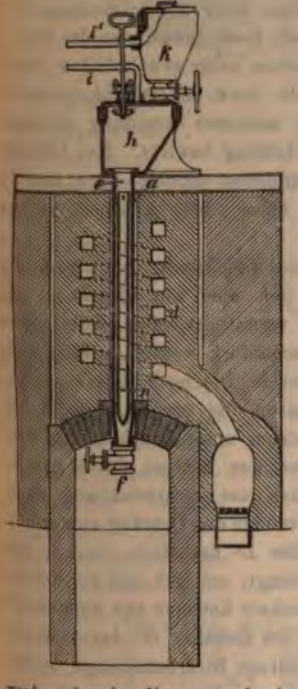


Eine der angegebenen Constructionen ist die folgende. In die mit Nuten versehenen Ringe *k* aus nicht leitendem Material sind röhrenförmige Leiter *a* und *b* eingesetzt, die das Metallrohr *m* umschliessen. Letzteres hat Oeffnungen für den Luftzutritt bei *r*, für den Austritt bei *s*. Um einen Kühlraum für bei *g* eintretendes, bei *h* austretendes Wasser zu schaffen, ist das innere Rohr durch zwei Scheiben *c* und *d* abgeschlossen. Letzteres ist ausserdem mit den Löchern *f* versehen, damit die eintretende Luft vor dem Austritt den Zwischenraum zwischen den Röhren *a*, *b* einerseits und *m* andererseits passiren kann. Verbindet man nun *a* und *b* mit den entgegengesetzten Polen einer

geeigneten Elektricitätsquelle, so wird die den Apparat passirende Luft ozonisirt. Als dielektrische Körper werden nicht nur Glas oder Glimmer, sondern auch Thon, Hartgummi, Celluloid u. s. w. benutzt, so dass sich die Apparate in beträchtlichen Dimensionen herstellen lassen. (D. P. 59565.)

Fahrig in London erzeugt ozonhaltige Luft im grossen folgendermaassen. Luft wird zuerst durch eine Reihe von Filtertüchern gepresst, die mit einer Albuminschicht überzogen sind. Nach dem Durchgang durch dieselben ist die Luft sauerstoffreicher geworden und frei von mechanisch beigemengten Verunreinigungen. Hierauf wird sie in einem Behälter durch eine Dampfschlange erhitzt, dann durch Chlorcalcium oder dgl. vorgetrocknet, weiter durch Schwefelsäure vollends getrocknet und in einer Rohrleitung auf 4° abgekühlt. Dann verteilt sie sich in zwei nebeneinander befindliche Ozonisirungsapparate [1]) und passirt hierauf zwei hintereinander angeordnete, um endlich im Gasometer aufgefangen zu werden (D. P. 61319).

Fig. 39.



Zur Darstellung von Kohlensäure aus mineralischen Carbonaten legt A. Knoop in Minden die mit den Mineralien anzufüllenden Retorten *e* (Fig. 39) in den Schacht *a*, der von dem spiralförmig gewundenen Heizcanal *d* umgeben ist. Der Zwischenraum zwischen Retorte und Schachtwandung ist mit Asbest ausgefüllt. Aus den Behältern *k* und *h* gelangen die zu erhitzenden Materialien in die Retorte, in welcher sich ein Rohr *n* befindet, damit die Mineralien nur in dünner Schicht die Retorte passiren können. Die Mineralien werden in *k* und *h* durch die entweichende heisse Kohlensäure vorgewärmt; sie passiren in bestimmten Zeiträumen die Retorte und verlassen dieselbe durch *f*. Durch die Rohre *i* und *i*^{1} entweicht die ausgetriebene Kohlensäure (D. P. 60460).

Nach dem D. P. 61020 werden die Heizgase zunächst von unten in ein Rohr geleitet, welches sich im Innern des Glühschachtes befindet, treffen hier gegen ein oben geschlossenes, das Gasrohr glockenartig concentrisches umfassendes Rohr und werden durch dieses und einen unten seitlich abzweigenden Canal in den spiralförmig gewundenen Feuerzug geleitet.

Jackson in Liverpool regulirt den Säurezufluss an Gasentwickelungs-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 99.

apparaten dadurch, dass durch Niederschrauben eines Verdrängungskolbens in dem Säuregefäss das Säureniveau gehoben wird, bis die Säure durch ein seitliches Rohr in das Entwickelungsgefäss fliessen kann, welch letzteres noch durch ein zweites Rohr zum Druckausgleich mit dem Säuregefäss verbunden ist (D. P. 56794).

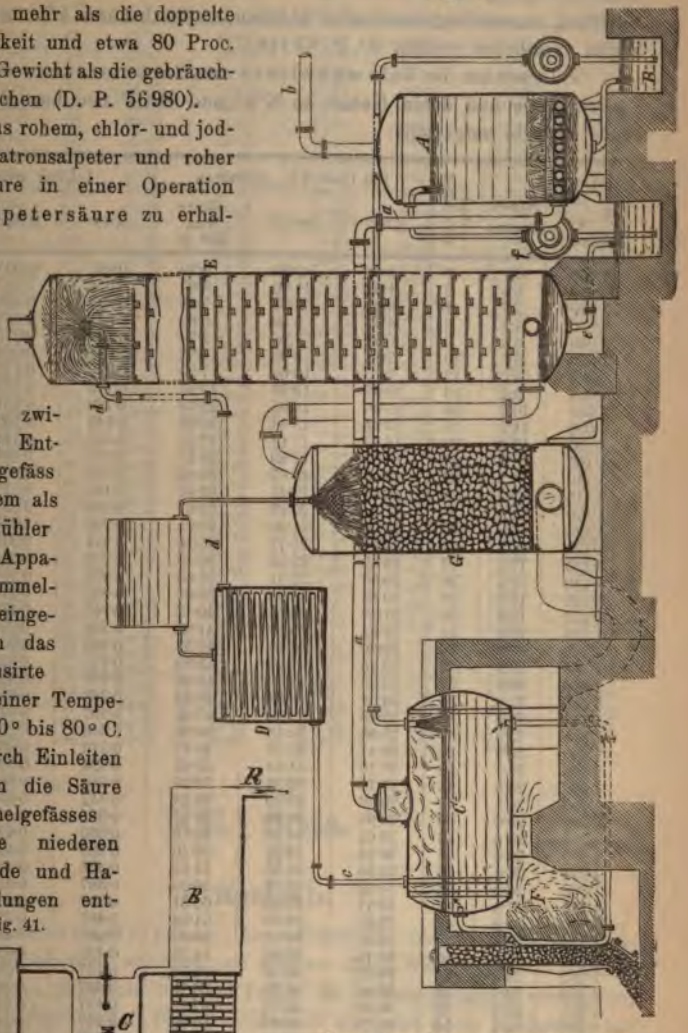
Bei der Darstellung von Kohlensäure aus Alkalibicarbonat kann man durch einmalige einfache Auskochung trotz sehr langer Kochzeit niemals eine vollständige Zersetzung erzielen. Infolge dessen erfolgt auch die Regenerirung der zersetzten Lauge durch Zuführung von Kohlensäure nur unvollkommen. Es tritt weder die vollständige Abgabe von Kohlensäure, noch andererseits die genügende Absorption derselben ein. Von Wichtigkeit für die genügende Absorption der Kohlensäure durch die zu regenerirende Monocarbonatlauge ist es ausser der Reinheit der Lauge und der vollständigen Entgasung derselben, dass die Kohlensäure möglichst concentrirt ist. Aufnahme und Abgabe der Kohlensäure erfolgt nur, wie E. Luhmann in Andernach festgestellt hat, vollkommen, wenn man die Auskochung der Bicarbonatlauge in zwei Stadien vor sich gehen lässt, indem man das Hauptquantum der Kohlensäure zuerst durch Auskochen unter gewöhnlichem Druck entfernt, danach die verbleibende noch doppelt- bezw. anderthalbkohlensaure Salze enthaltende Lauge in einen Kessel von mittlerer Spannung einbringt und dort durch Erhitzen eine kräftige Dampfbildung bewirkt. Bei höherem Druck findet die Umwandlung der noch vorhandenen doppelt- bezw. anderthalbkohlensauren Salze in einfachkohlensaure Salze unter Abscheidung der Kohlensäure in kurzer Zeit statt.

Im D. P. 62268 giebt Luhmann folgende Einrichtung zur Ausübung dieses Verfahrens an: Im Gefäss *A* befindet sich eine nur Bicarbonat enthaltende Lauge, die bei gewöhnlichem Druck vermittelst heisser Kohlensäure und Wasserdämpfe, die durch das Rohr *a* zugeführt werden, erhitzt wird. Reine Kohlensäure entweicht dann durch Rohr *b*. Die noch Bicarbonat enthaltende Lauge wird in den Behälter *B* abgelassen und von da in den Kessel *C* gepumpt, woselbst sie behufs weiterer Zersetzung unter Druck erhitzt wird. Heisse Kohlensäure und Wasserdämpfe entweichen hierbei durch Rohr *a*, um in eben beschriebener Weise zum Erhitzen der Bicarbonatlauge in *A* zu dienen. Aus dem Kessel *C* wird die hier infolge des Druckes entstandene Monocarbonatlauge durch Rohr *c* in den Kühler *D* befördert, von wo aus sie durch Rohr *d* in den Cascadenturm *E* gelangt, um sich mit der Kohlensäure aus Verbrennungsgasen zu sättigen. Letztere kommen aus dem Ofen *F* und werden vor dem Eintritt in den Turm im Behälter *G* durch Wasser gewaschen und gekühlt. Die im Turm enthaltene Bicarbonatlauge gelangt durch Rohr *e* und Pumpe *f* in das Gefäss *A*, woselbst sie zersetzt wird. (Fig. 40 s. folg. S.)

Ein von Kortüm in Berlin angegebenes Gefäss für comprimirte oder verflüssigte Gase, insbesondere für flüssige Kohlensäure, besteht aus gewöhnlichem schmiedeeisernen Gasrohr oder sogenanntem patentgeschweissten Rohr,

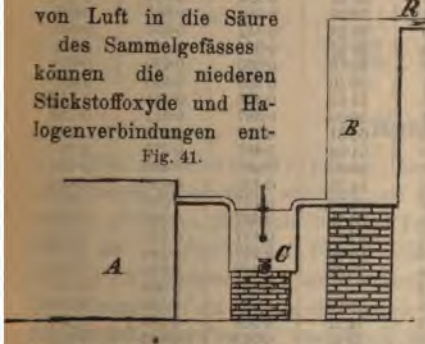
welches an den Enden konisch eingezogen und, nachdem es mit Draht übersponnen worden, verzinkt wird. Die so hergestellten Flaschen sind billiger, haben nur 20 Proc. des Materialaufwandes, mehr als die doppelte Bruchfestigkeit und etwa 80 Proc. geringeres Gewicht als die gebräuchlichen Flaschen (D. P. 56980).

Fig. 40.



Um aus rohem, chlor- und jodhaltigem Natronsalpeter und roher Schwefelsäure in einer Operation reine Salpetersäure zu erhalten, wird nach dem D.P. 59099 der Fabrik Griesheim bei Frankfurt a. M. zwischen dem Entwickelungsgefäss *A* und einem als Rückflusskühler wirkenden Apparat *B* ein Sammelgefäss *C* eingeschaltet, in das die condensirte Säure mit einer Temperatur von 60° bis 80° C. fliesst. Durch Einleiten von Luft in die Säure des Sammelgefässes können die niederen Stickstoffoxyde und Halogenverbindungen entfernt werden. Dieselben entweichen durch Rohr *R* aus dem Kühler *B* und werden in bekannter Weise durch Wasser absorbirt.

Fig. 41.



Erouard in Bonn versetzt verdünnte Salpetersäure behufs Wasser-

entziehung mit concentrirter Schwefelsäure oder Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumlauge. Das Gemisch wird durch ein erhitztes Kochgefäss im Zickzackwege geführt, wobei die Salpetersäure abdestillirt. Die bei der Nitrirung organischer Substanzen abfallenden Mischsäuren können auf gleiche Weise verarbeitet werden (D. P. 62714).

G. Lunge hat die Volumgewichte von Salpetersäure verschiedener Concentration und deren Gehalt an N^2O^5 und HNO^3 neu bestimmt und folgende Tabelle aufgestellt:

Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade Twaddell	100 Gew.-Tle. enthalten			1 Liter enthält kg		
			N^2O^5	HNO^3	Säure von 40° B.	N^2O^5	HNO^3	Säure von 40° B.
1·000	0	0	0·08	0·10	0·16	0·001	0·001	0·002
1·010	1·4	2	1·62	1·90	3·07	0·016	0·019	0·031
1·020	2·7	4	3.17	3·70	5 98	0·033	0·038	0·061
1·030	4·1	6	4·71	5·50	8·88	0·049	0·057	0·092
1 040	5·4	8	6·22	7·26	11·72	0·064	0·075	0·121
1·050	6·7	10	7·71	8·99	14·52	0·081	0·094	0·152
1·060	8·0	12	9·15	10·68	17·25	0·097	0·113	0·182
1·070	9·4	14	10·57	12·33	19·91	0·113	0 132	0·213
1·080	10 6	16	11·96	13·95	22·53	0·129	0·151	0·244
1·090	11·9	18	13·31	15·53	25·08	0·145	0·169	0·273
1·100	13·0	20	14·67	17 11	27·63	0·161	0·188	0·304
1·105	13·6	21	15·34	17·89	28·89	0·170	0·198	0·320
1·110	14·2	22	16·00	18·67	30·15	0·177	0·207	0·335
1·115	14·9	23	16·67	19·45	31·41	0·186	0·217	0 350
1·120	15·4	24	17·34	20·23	32·67	0·195	0·227	0·366
1·125	16·0	25	18 00	21·00	33·91	0·202	0·236	0·381
1·130	16·5	26	18·66	21·77	35·16	0·211	0·246	0·397
1·135	17·1	27	19·32	22·54	36·40	0·219	0·256	0·413
1·140	17·7	28	19·98	23·31	37·65	0·228	0 266	0·430
1·145	18·3	29	20 64	24·08	38·89	0·237	0·276	0·446
1·150	18 8	30	21·29	24·84	40·12	0·245	0·286	0 462
1·155	19 3	31	21·94	25·60	41·35	0·254	0·296	0·478
1·160	19·8	32	22·60	26·36	42·57	0·262	0·306	0·494
1·165	20·3	33	23·25	27·12	43·80	0·271	0 316	0·510
1·170	20·9	34	23·90	27·88	45·03	0·279	0 326	0·526
1·175	21·4	35	24·54	28·63	46·24	0·288	0·336	0·543
1·180	22·0	36	25·18	29 38	47·45	0·297	0·347	0·560
1·185	22·5	37	25·83	30·13	48·66	0·306	0 357	0·577
1·190	23·0	38	26·47	30·88	49·87	0·315	0·367	0·593
1·195	23·5	39	27·10	31·62	51·07	0 324	0·378	0·610
1·200	24·0	40	27·74	32·36	52·26	0·333	0·388	0 627
1·205	24·5	41	28·36	33·09	53·23	0·342	0·399	0·644
1·210	25·0	42	28·99	33·82	54·21	0·351	0·409	0·661
1·215	25·5	43	29 61	34·55	55·18	0·360	0·420	0·678
1·220	26·0	44	30·24	34·28	56·16	0·369	0·430	0·695
1·225	26·4	45	30 88	36·03	57·64	0·378	0·441	0·712
1·230	26·9	46	31·53	36·78	59·13	0·387	0·452	0·730
1·235	27·4	47	32·17	37·53	60·61	0·397	0·463	0·748
1·240	27·9	48	32·82	38·29	61·84	0·407	0·475	0·767
1·245	28·4	49	33·47	39·05	63·07	0·417	0 486	0·785
1·250	28·8	50	34·13	39·82	64 31	0·427	0·498	0·804
1·255	29·3	51	34·78	40 58	65·54	0·437	0·509	0·822
1·260	29·7	52	35·44	41·34	66·76	0·447	0·521	0·841
1·265	30·2	53	36·09	42·10	67·99	0·457	0·533	0·860
1·270	30 6	54	36·75	42·87	69·23	0 467	0·544	0·879
1·275	31·1	55	37·41	43·64	70·48	0·477	0·556	0·898
1·280	31·5	56	38·07	44.41	71·72	0·487	0·568	0·918
1·285	32·0	57	38·73	45·18	72·96	0·498	0·581	0·938
1·290	32·4	58	39·39	45·95	74·21	0·508	0·593	0·957
1·295	32·8	59	40 05	46·72	75·45	0·519	0·605	0·977
1·300	33·3	60	40·71	47·49	76·70	0·529	0·617	0·997
1·305	33·7	61	41·37	48·26	77·94	0·540	0·630	1·017
1·310	34·2	62	42·06	49·07	79·25	0·551	0·643	1·038

Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade Twaddel	100 Gew.Tle. enthalten			1 Liter enthält kg		
			N^2O^5	HNO^3	Säure von 40° B.	N^2O^5	HNO^3	Säure von 40° B.
1·315	34·6	63	42·76	49·89	80·57	0·562	0·656	1·059
1·320	35·0	64	43·47	50·71	81·90	0·573	0·669	1·080
1·325	35·4	65	44·17	51·53	83·22	0·585	0·683	1·103
1·330	35·8	66	44·89	52·37	84·58	0·597	0·697	1·126
1·335	36·2	67	45·62	53·22	85·95	0·609	0·710	1·148
1·340	36·6	68	46·35	54·07	87·32	0·621	0·725	1·171
1·345	37·0	69	47·08	54·93	88·71	0·633	0·739	1·193
1·350	37·4	70	47·82	55·79	90·10	0·645	0·753	1·216
1·355	37·8	71	48·57	56·66	91·51	0·658	0·768	1·240
1·360	38·2	72	49·35	57·57	92·97	0·671	0·783	1·265
1·365	38·6	73	50·13	58·48	94·44	0·684	0·798	1·289
1·370	39·0	74	50·91	59·39	95·91	0·698	0·814	1·314
1·375	39·4	75	51·69	60·30	97·38	0·711	0·829	1·339
1·380	39·8	76	52·52	61·27	98·95	0·725	0·846	1·366
1·385	40·1	77	53·35	62·24	100·51	0·739	0·862	1·392
1·390	40·5	78	54.20	63·23	102·12	0·753	0·879	1·420
1·395	40·8	79	55·07	64·25	103·76	0·768	0·896	1·447
1·400	41·2	80	55·97	65·30	105·46	0·783	0·914	1·476
1·405	41·6	81	56·92	66·40	107·24	0·800	0·933	1·507
1·410	42·0	82	57·86	67·50	109·01	0·816	0·952	1·537
1·415	42·3	83	58·83	68·63	110·84	0·832	0·971	1·568
1·420	42·7	84	59·83	69·80	112·73	0·849	0·991	1·600
1·425	43·1	85	60·84	70·98	114·63	0·867	1·011	1·636
1·430	43·4	86	61·86	72·17	116·55	0·885	1·032	1·667
1·435	43.8	87	62·91	73·39	118·52	0·903	1·053	1·701
1·440	44·1	88	64·01	74·68	120·61	0·921	1·075	1·736
1·445	44·4	89	65·13	75·98	122·71	0·941	1·098	1·773
1·450	44·8	90	66·24	77·28	124·81	0·961	1·121	1·810
1·455	45·1	91	67·38	78·60	126·94	0·981	1·144	1·848
1·460	45·4	92	68·56	79·98	129·17	1·001	1·168	1·886
1·465	45·8	93	69·79	81·42	131·49	1·023	1·193	1·927
1·470	46·1	94	71.06	82·90	133·88	1·045	1·219	1·969
1·475	46·4	95	72·39	84·45	136.39	1·068	1·246	2·012
1·480	46·8	96	73·76	86·05	138·97	1·092	1·274	2·058
1·485	47·1	97	75·18	87·70	141·63	1·116	1·302	2·103
1·490	47·4	98	76·80	89·60	144·70	1·144	1·335	2·156
1·495	47·8	99	78·52	91·60	147·93	1·174	1·369	2·211
1·500	48·1	100	80·65	94·09	151·96	1·210	1·411	2·278
1·505	48·4	101	82·63	96·39	155·67	1·244	1·451	2·343
1·510	48·7	102	84·09	98·10	158·43	1·270	1·481	2·392
1·515	49·0	103	84·92	99·07	160·00	1·287	1·501	2·424
1·520	49·4	104	85·44	99·67	160·97	1·299	1·515	2·447

XII. Soda.

1. Kochsalz.

Für Salzabdampfpfannen, bei welchen die von der Soole abziehenden Dämpfe comprimirt, erwärmt und alsdann durch Röhren geführt werden, welche wieder in die Soole auf dem Boden der Abdampfpfannen eintauchen, wobei also zu gleicher Zeit Dampf condensirt wird und Soole verdampft, hat Wilson in Liverpool hat eine Austragevorrichtung construirt. Am Boden der Pfanne ist ein durch die ganze Breite derselben sich ausdehnendes Schabeeisen angebracht, das durch Seile mit einer Welle und Kurbel so verbunden ist, dass es in der Pfanne vor- oder rückwärts bewegt werden kann. Am einen Ende der Abdampfpfanne taucht der Deckel in die Soole

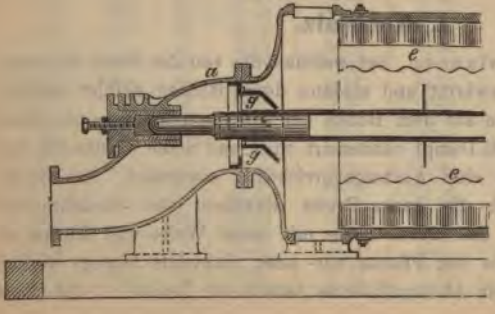
so dass nur ein schmaler Teil der Pfanne unbedeckt bleibt. Beim Vorwärtsbewegen schiebt das Eisen das ausgeschiedene Salz durch eine schlitzförmige Oeffnung aus dem Abdampfraum in diesen offenen Teil. Durch Drehen der Kurbel in entgegengesetzter Richtung kehrt der Schaber auf seinen früheren Platz zurück (D. P. 61719).

In dem von der National Salt and Chemical Company in New-Jersey angegebenen Apparat zum Verdampfen von Soole und andern Lösungen wird dadurch eine sehr schnelle Verdampfung der Soole erzielt, dass dieselbe in fein verteiltem Zustande in innige Berührung mit einem Strom erhitzter Luft gebracht wird, welche sich völlig mit dem Dampf der Flüssigkeit sättigt. Statt erhitzter Luft können auch gereinigte Producte der Verbrennung verwandt werden, diese besonders zum Verdampfen von Zuckerlösungen, wobei gleichzeitig die Saturation des Kalks von der Scheidung erfolgen kann. Der Verdampfkörper wird von einem senkrechten Cylinder gebildet, in welchem die Flüssigkeit herabfällt; ihre Verteilung erfolgt durch einen oberen Verteilungsring. Die heisse Luft wird durch einen von Schlitzen durchbrochenen Cylinder eingeblasen. Den unteren Abschluss des Verdampfapparates bildet ein Auffanggefäss, in welches der innere Cylinder eben eintaucht. Bei einer Abänderung des Apparates wird die heisse Luft durch einen Gürtel von feinen Oeffnungen *H* im untersten Teil des alsdann conisch gestalteten äusseren Cylinders eingetrieben und der Flüssigkeitsdampf oben durch einen Exhaustor *E* abgesaugt (D. P. 57757).

Fig. 42.

P. Vincent in Paris empfiehlt die Herstellung von Schmelzblöcken aus Kochsalz durch Giessen desselben in erwärmte Formen und langsames Abkühlen, um die bequeme Verschickung des Kochsalzes zu ermöglichen und eine Verpackung ganz überflüssig zu machen (D. P. 61064).

Fig. 43.



Fischer in Schönebeck hat einen rotirenden Trockenapparat für Kochsalz construirt, in welchem die Wärme besser ausgenutzt wird, als in den bisherigen, bei welchen die heisse Luft nur den obern Ab-

schnitt der schräg liegenden Trommel bestreicht. Hier erfolgt die Zuführung der heissen Luft central an der vorderen Verschlusskapsel *a* des rotirenden Trockenapparates, dessen Achse geneigt zum Horizont liegt. Im Innern des Cylinders befinden sich Wellblechstreifen *e* zur besseren Verteilung des Trockengutes, während schräg gestellte Blechstreifen *g* ein Herausfallen desselben unmöglich machen (D. P. 59617).

2. Soda.

Am 25. September 1891 waren hundert Jahre verflossen, seitdem Nic. Leblanc ein Erfindungspatent auf die künstliche Darstellung von Soda erhalten hatte. Im Jahre 1793 machte Leblanc, einem Aufrufe des Comité's für die öffentliche Wolfahrt folgend, dasselbe bekannt. Mittlerweile war die Fabrik, welche L. in Gemeinschaft mit dem Herzog von Orléans gegründet hatte, infolge einer Anklage gegen letztern, die mit seiner Hinrichtung endete, confiscirt worden. Die Fabrik wurde zwar im Jahre 1801 an Leblanc zurückgegeben. Allein dieser hatte die Mittel eingebüsst, um die Fabrik wieder in regelmässigen Betrieb zu setzen, und das Ende seiner vergeblichen Anstrengungen war, dass er sich anfangs 1806 im Armenhause zu St. Denis selber das Leben nahm. Die Sodafabrikation entwickelte sich indessen rasch, besonders in England, wo J. Muspratt 1822 die erste Fabrik in Liverpool errichtete, wo Gossage die Salzsäure-Condensation einführte, wo J. Lee zuerst die Sulfatpfannen aus Gusseisen herstellte, und wo Tennant die Salzsäure, das anfangs unbequeme Nebenproduct, zur Fabrikation von Chlorkalk in grossem Maassstabe verwenden lehrte. In Deutschland wurde die erste Sodafabrik 1845 von Hermann & Sohn in Schönebeck (die Hermannia) errichtet. Folgende, das Wachstum der Sodafabrikation zeigende statistische Zahlen entstammen dem Eng. and min. J. 1890, 307 u. 335.

(a) Preise der Krystallsoda in England:

Jahr	Preis pro t £	s.	d.
1800	44	10	—
1810	59	1	—
1820	36	10	—
1830	18	5	—
1840	10	2	6
1850	5	10	—
1860	6	15	—
1868	4	2	6
1878	3	12	6
1886	2	15	—
1889	2	2	6

(b) Preise der calcinirten Soda in Liverpool:

Jahr	Preis per t £	s.	d.
1830	26	10	0
1839–40	15	0	0
1878	5	10	0
1886	4	0	0
1891	4	15	0

(c) Production der Krystallsoda in England:

Jahr	Lancashire-District t	Tyne-District t
1800	—	23
1810	—	66
1820	—	121
1830	—	3300
1852	3500	—
1861	8840	—
1866	24978	86000
1878	47697	123175

(d) Preise des Chlorkalks in England:

Jahr	Preis per t £	s.	d.
1799	168	0	0
1805	120	0	0
1815	80	0	0
1830	20	0	0
1850	13	15	0
1868	10	12	0
1878	5	0	0
1886	5	17	6
1891	6	10	—

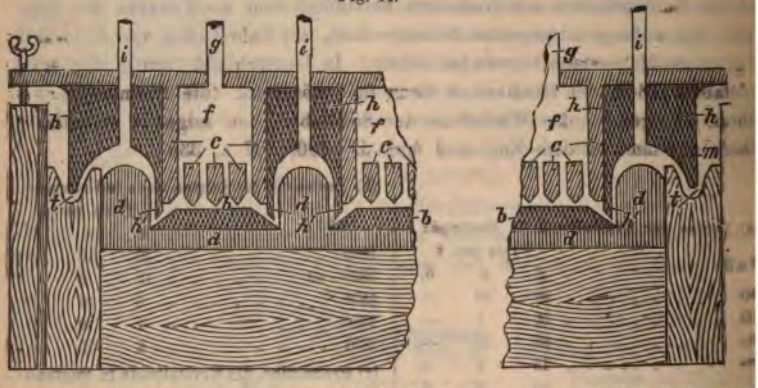
(e) Production von Chlorkalk in Grossbritannien:

Jahr	Westdistrict t	Tynedistrict t	Gesamtmenge t
1852	1 250	—	13 100
1861	8 060	—	—
1866	20 006	27 000	47 006
1878	77 100	27 944	105 044
1887	105 249	34 676	139 925
1890	?	?	153 000

Dem Begründer dieser grossartigen Industrie, dem armen Leblanc, hat man, spät genug, im Jahre 1887 in seinem Vaterlande ein Denkmal errichtet. Es befindet sich im Ehrenhofe des Conservatoire des arts et métiers zu Paris. Von diesem Bronzestandbilde, einem schönen Werke Hiolle's, bringt die Chem. Ind. 1891, 354 eine vortreffliche Heliogravüre.

Julius Marx in Sachsenhausen bei Frankfurt a. M. beschreibt im D. P. 57670 sein Verfahren zur elektrolytischen Zersetzung von Lösungen der Halogenalkalien. Die zu zersetzende Alkalichloridlösung wird in einen elektrolytischen Behälter eingeführt, in welchem die Elektroden *d d* und *c c* über- und versetzt zu einander angebracht sind, derart, dass unter bezw. über jeder Elektrode ein elektrolytisch nicht wirksamer Raum bezw. Flächenteil sich befindet, so dass also eine Elektrode der unteren Reihe unmittelbar

Fig. 44.



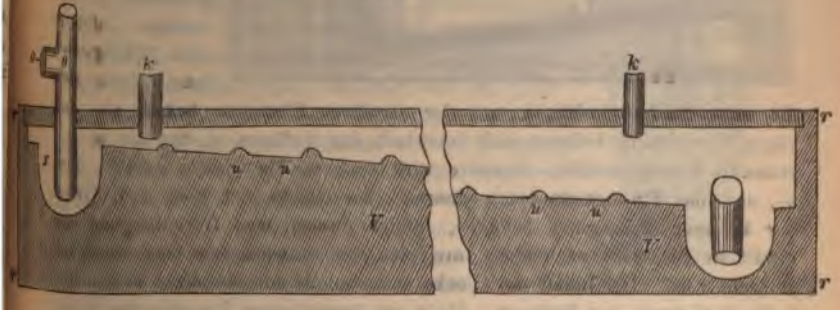
unter dem Zwischenraume zweier Elektroden der oberen Reihe liegt und umgekehrt. Der Raum zwischen den oberen und unteren Elektroden ist möglichst gering, wodurch der Vorteil entsteht, dass eine möglichst dünne Schicht von Lösung zwischen denselben stehen oder fliessen kann.

Um in dem elektrolytischen Behälter keine Räume zu bilden, welche für die Elektrolyse zwecklos sind, aber eine unnötige Menge Flüssigkeit verbrauchen würden, werden die Räume zwischen den gleichnamigen Elektroden mit einem isolirenden, chemisch unwirksamen Stoffe *h* bezw. *b* soweit

ausgefüllt, dass die Flüssigkeit nur in der nötigen Schichtdicke die Elektroden auch seitlich bespülen kann. Jede untere Elektrode wird aus einem glatten oder gerippten Stab gebildet, während jede der oberen Elektroden im Querschnitt Kammform hat oder rost- bezw. gitterförmig ist. Die von dem Kamm, dem Rost oder Gitter gebildeten Zwischenräume stehen mit einer über der Elektrode befindlichen gemeinsamen Kammer *f* in Verbindung, welche ihrerseits eine oder mehrere Abzugsöffnungen *g* hat, durch welche das in Freiheit gesetzte Chlor abgesaugt wird. Die unmittelbar über den unteren Elektroden befindliche, von der Isolirmasse zwischen den oberen Elektroden gelassenen Räume haben ebenfalls nach aussen gehende Abzugsöffnungen *i*, durch welche der Wasserstoff abgeführt wird. Diese die oberen Elektroden scheidende Isolirmasse ist auf beiden Seiten gewölbartig derart nach unten verlängert, dass zu beiden Seiten der oberen Elektroden ein kurzer, nichtleitender Vorsprung h^1 entsteht.

Die zu elektrolysirende Alkalichloridlösung durchfliesst im Zickzackstrom in geringer Höhe die einzelnen Kammern des Elektrolysirapparates und tritt sodann durch Rohr *o* (Fig. 45) in einen Apparat *rr* ein, in wel-

Fig. 45.

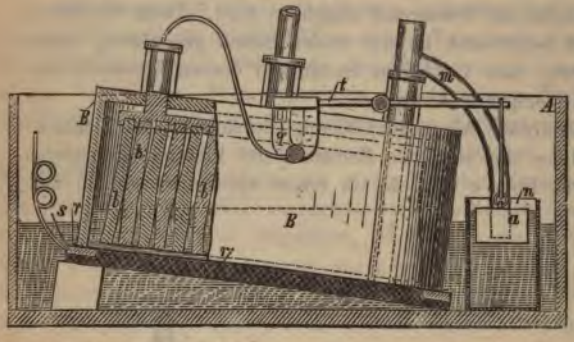


chem dieselbe mit Kohlensäure behandelt wird. Aus der Rinne *s* fliesst sie über die mit Querrippen *u* versehene schiefe Ebene *V* herab, während durch die Rohre *k* Kohlensäure in den Apparat eingeleitet wird. Dieselbe bewirkt einerseits die Bildung von Carbonaten, indem sie sich mit dem freien Alkali verbindet, andererseits die Bildung von unterchloriger Säure, indem sie das etwa in der zuströmenden Flüssigkeit vorhandene Hypochlorit zersetzt. Die dadurch unterchlorigsäurehaltig werdende Carbonatlösung fliesst in den nächsten Elektrolysirapparat, zusammen mit dem noch unzersetzt gebliebenen Chlorid, welches nach Bedarf auch wieder ergänzt werden kann. Dort bildet die Elektrolyse aus dem verbliebenen Chlorid auf's neue Alkalihydrat, welches sich mit der freien unterchlorigen Säure verbindet und dadurch die Absorption von Chlor noch weiter verringert; zugleich aber ermöglicht die vorhandene freie Säure eine leichtere Entwickelung des Alkalis. Die Lösung, welche aus dem letzten Apparat bezw. dem letzten Apparat

einer Reihe ausfliesst, wird in bekannter Weise mittelst Kohlensäure, Bicarbonaten oder Doppelcarbonaten weiter verarbeitet, am besten, indem das Alkali ausgefällt wird. Die vom Niederschlag befreite Lösung wird vorteilhaft auf den ursprünglichen Salzgehalt zurückgebracht und dann auf's neue elektrolysirt.

A. Riekmann in London hat folgende Vorrichtung zur elektrolytischen Zerlegung von Kochsalzlösungen angegeben (D. P. 60755). Die positive Elektrode besteht aus Stücken Gasretortenkohle *b*, die sich durch geeignete Vorrichtungen innerhalb der Glocke *B* höher oder tiefer stellen lassen. Letztere wird in schräger Stellung auf die aus einem Drahtnetz bestehende negative Elektrode *s* gesetzt und ist von dieser durch das Diaphragma *r* getrennt. Infolge der Schrägstellung lösen sich die entstehenden Gasblasen von der negativen Elektrode besser ab. Die ganze Vorrichtung befindet sich innerhalb des Gefässes *A*, das die zu zersetzende Lösung enthält. Letztere wird auch in die Glocke gefüllt, doch so, dass das Flüssigkeitsniveau innerhalb der Glocke sich über dem Niveau der äusseren Flüssigkeit befindet, infolge dessen eine Durchbiegung der negativen Elektrode nach oben durch das sich entwickelnde Gas unmöglich gemacht wird. Der Inhalt der Glocke communicirt mit dem eines besonderen Gefässes *n* durch den Heber *m*. Sinkt aus irgend einer Ursache das Niveau der Flüssigkeit in der Glocke, so sinkt auch die Flüssigkeit in *n*; das vom Hebel *t* getragene Gewicht *a* folgt diesem Niedergang und unterbricht den elektrischen Strom durch Oeffnung des Quecksilbercontactes *q*.

Fig. 46.



Nach dem D. P. 57330 von Raynaud in Moustier sur Sambre wird zur Darstellung von Soda und Chlor ein Gemenge von Kochsalz und einem Eisennatriumsulfid von der Zusammensetzung $Fe^4Na^2S^3$ in einem Ofen, dessen Sohle aus einer Schmelze von 1 Mol. Schwefelnatrium und 3 Mol. Schwefelbarium hergestellt ist, auf Rotglut erhitzt. Das hierbei durch die Einwirkung des Sauerstoffs und unter Abgabe von Chlor erhaltene, aus Natriumsulfat und Eisenoxyd bestehende Reactionsproduct wird mit Kohle gemischt und von neuem erhitzt. Hierbei entsteht eine Schwefeldoppelverbindung $Fe^4Na^6S^3$, welche, mit einem Strom feuchter Kohlensäure und genau der erforderlichen Menge Sauerstoff behandelt, Soda und das neben Kochsalz als Ausgangsmaterial benutzte Eisennatriumsulfid $Fe^4Na^2S^3$ ergiebt:

$$Fe^4Na^6S^3 + 2\,CO^2 + O^2 = 2\,Na^2CO^3 + Fe^4Na^2S^3.$$

The Soda Improvements Company in London stellt Aetzkali oder Aetznatron her durch Wechselwirkung zwischen den entsprechenden Alkalisulfiden und Alkaliferriten. Letztere Verbindungen wendet man in Gestalt einer körnigen Schicht an, durch welche die Alkalisulfidlösung unter Bildung von Eisenalkalisulfid hindurchläuft.[1]) Durch Rösten desselben entsteht Eisenoxyd, Natriumsulfat und schweflige Säure, durch langsame Oxydation an der Luft, Alkalithiosulfat und Schwefeleisen, das durch Rösten ebenfalls in Oxyd übergeführt werden kann. Das in beiden Fällen erhaltene Eisenoxyd dient zur Darstellung des als Ausgangsmaterial dienenden Alkaliferrits, indem man das Eisenoxyd mit Natriumcarbonat erhitzt (D. P. 58399).

Farnham Maxwell Lyte in London verbindet die Darstellung von Alkalicarbonat mit der von Chlor. Nach der von Lunge empfohlenen Methode wird zuerst durch Glühen von Alkalinitrat mit Kalkcarbonat ($2\,NaNO^3 + 2^1/_2\,CaCO^3$) Alkalicarbonat und Aetzkalk hergestellt, von denen ersteres ausgelaugt wird. Die beim Glühen entweichenden Dämpfe von salpetriger Säure werden durch Luft und Wasser in Salpetersäure übergeführt, die zur Auflösung von Bleiglätte und somit zur Bildung von salpetersaurem Bleioxyd dient. Durch Umsetzen des letzteren mit Chlornatrium entsteht das in den Kreisprocess zurückkehrende Alkalinitrat, während das sich ausscheidende Bleichlorid durch Elektrolyse in Chlor und Blei gespalten wird. Letzteres wird auf bekannte Weise in Bleiglätte übergeführt, um beim Auflösen in Salpetersäure in oben beschriebener Weise ebenfalls in den Kreisprocess zurückzukehren. Zur Ausführung der elektrolytischen Zersetzung des Bleichlorids bedient man sich eines Gefässes *c* aus emaillirtem Eisen und einer Glocke *b* aus gleichem Material. In das Gefäss *c* wird die Kathode *d*, in die Glocke *b* die Graphitanode *a* eingeführt. Nachdem Gefäss *c* mit Bleichlorid gefüllt worden ist, wird letzteres durch Erhitzen geschmolzen und ein elektrischer Strom durch den Gefässinhalt geleitet. Das sich ausscheidende, geschmolzene Blei kann alsdann durch *f* abgezogen werden, während durch *e* das Chlor entweicht (D. P. 61621).

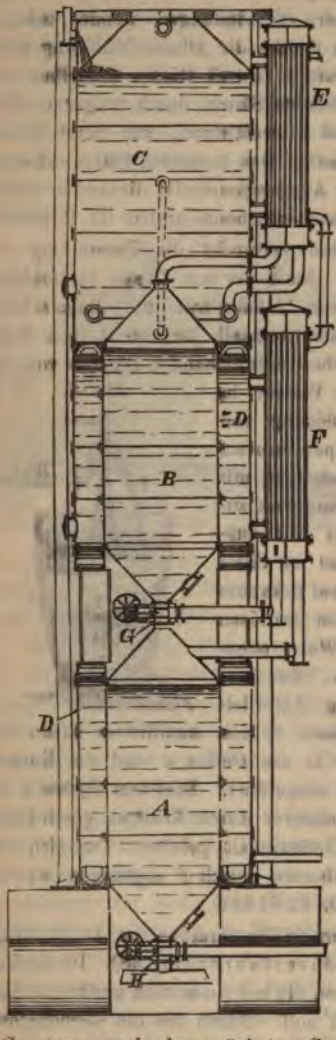
Fig. 47.

J. Vivian und G. Bell in Wavertree beschreiben im D. P. 59227 folgenden Apparat für das Ammoniaksodaverfahren (Fig. 48). Die Gefässe *A*, *B* und *C* sind die Carbonatoren, in denen die mit Ammoniak gesättigte Salzlösung mit Kohlensäure gesättigt werden soll. Durch die die Carbonatoren *A* und *B* umgebende Wand *D* wird ein Zwischenraum gebildet, den die Salzlösung vor Eintritt in die Carbonatoren durchströmt, so dass der Inhalt der letzteren gekühlt wird. Auf gleiche Weise wird auch die, am Boden

[1]) Vgl. Ellershausen, Engl. P. 1015, 1890, im Techn.-chem. Jahrb. **13**, 104.

des Carbonators *A* eingeleitete, eintretende Kohlensäure in den

Fig. 68.



aus *A* bezw. *B* aus- und in *B* bezw. *C* Kühlgefässen *E* und *F* abgekühlt. Die Ventile *G* und *H* gestatten, je nach ihrer Stellung, den Eintritt des Kohlensäuregases in die Carbonatoren oder den Austritt der gesättigten Lösung nach aussen.

Das D. P. 57642 von J. Leith in St. Helens bezieht sich auf die Verarbeitung der Rückstände des Le Blanc-Verfahrens nach Parnell's und Simpson's Verfahren (D. P. 33255).[1]) Das Verfahren ist aber so abgeändert, dass das Calciumsulfid in Hydrosulfid übergeführt wird; letzteres wird dann von dem unlöslichen Rückstande abgeschieden und zur Destillation des bei der Ammoniaksodafabrikation sich bildenden Chlorammoniums verwendet. Zur Ausführung des Processes in einfacher und billiger Weise werden die aus dem Absorptionsapparate austretenden H^2S-haltigen Gase durch eine Gruppe von durch Röhren unter einander verbundenen Gefässen hindurchgeleitet, in welchen sich eine Mischung von Le Blanc-Sodarückständen und Wasser befindet. Hierbei entsteht eine Lösung von Calciumhydrosulfid. Der aus den Gasen übrigbleibende Stickstoff entweicht in die Atmosphäre, nachdem man ihn in einem Turm durch Kalkmilch und durch eine Eisenoxydschicht hat hindurchstreichen lassen, um Schwefelwasserstoff zurückzuhalten.

Für die Praxis empfiehlt sich eine Batterie von fünf Gefässen. Durch drei derselben streicht das Schwefelwasserstoffgas, während zwei geleert bezw. gefüllt werden. Wenn in dem am längsten im Betriebe stehenden Gefässe genügend Hydrosulfid entstanden ist, so wird der Gasstrom nach dem nächsten Gefässe in der Gruppe übergeleitet, während man die fertig behandelte Beschickungsmenge sich absetzen lässt und das klare Hydrosulfid in ein oder mehrere geschlossene Sammelgefässe über-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 116.

leitet. Nach erfolgtem Absetzen wird der unlösliche Rückstand mit Wasser oder Dampf ausgewaschen und zur Entfernung etwaiger Spuren von Schwefel filtrirt oder in anderer geeigneter Weise behandelt, während die erhaltenen Waschwässer für den Umsetzungsprocess weiter verwendet werden können; der unlösliche Rückstand wird herausgenommen und zur Verarbeitung auf Cement weiter verwendet. Das Calciumhydrosulfid kommt in den Apparat, in welchem Ammoniak aus dem Chlorammonium der Ammoniaksodafabrikation entwickelt wird. Hierbei entweichen Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium. Beide Gase werden durch Condensation von einander geschieden; das Schwefelammonium wird durch Kochsalzlösung absorbirt, welche dann zur Darstellung von Alkali mit Kohlensäure weiter behandelt wird, während der Schwefelwasserstoff nach Durchleiten durch einen mit Soole oder Säure gefüllten Waschapparat (behufs Absorbirung von Ammoniak) nach einem Gasometer übergeleitet wird und zu weiterer Verwendung zur Verfügung steht. Die Chlorcalciumlösung wird abgeleitet.

Es wird also nahezu der gesamte in dem Sättigungsgefässe der Ammoniaksodabereitung gebildete Schwefelwasserstoff zur Umsetzung des in den Rückständen enthaltenden Schwefelcalciums in Hydrosulfid verwendet, und der nach dem Gasometer strömende Schwefelwasserstoff wird durch die Einwirkung des Chlorammoniums auf das in der Vorlage befindliche Hydrosulfid zurückgebildet. Die Vorteile des Verfahrens sind folgende: 1) Da feste Körper mit dem Chlorammonium nicht zusammenkommen, so ist der Verlust an Ammoniak geringer. 2) Die den Schwefelwasserstoff enthaltenden Gase stehen bei ihrem Austritt aus dem Sättigungsgefässe unter Druck, und es sind keine Pumpen nötig, um sie auf die Mischung der Rückstände mit Wasser einwirken zu lassen. 3) Nahezu der gesamte Schwefel der Rückstände wird in reinen Schwefelwasserstoff umgesetzt, der demnach leicht auf festen Schwefel verarbeitet werden kann. 4) Infolge der verminderten, durch die Vorlage streichenden Gasmenge wird an Dampf gespart. 5) Ein sehr wesentlicher Vorteil bei Verwendung von Calciumhydrosulfid gegenüber Kalkmilch zur Destillation des Chlorammoniums besteht darin, dass die für Destillation nötige Hitze durch eine geschlossene Dampfschlange nach der Ammoniakflüssigkeit in der Vorlage übergeleitet werden kann, so dass directe Zuführung von Dampf in die Beschickungsmasse in Wegfall kommt. Dies beruht darauf, dass ein Ausscheiden von die Wärme nicht leitendem Schwefel aus dem Hydrosulfid nicht stattfindet.

Im J. chem. soc. 1891, 215 machen Leith und Haddock Angaben über ein ähnliches Verfahren als Teil des Le Blanc-Processes. Danach werden 56 Proc. des Natriumsulfats nach Le Blanc auf Aetznatron verarbeitet. Das hierbei abfallende Schwefelcalcium wird in Calciumsulfhydrat verwandelt, welches dann mit den übrigen 44 Proc. Natriumsulfat in Gyps (Pearl hardening) und Natriumsulfhydrat umgesetzt wird. Aus letzterem wird durch Kohlensäure Natriumbicarbonat gefällt. Der hierbei erhaltene Schwefelwasserstoff wird nur zur Hälfte zur Erzeugung von Calciumhydrosulfid ver-

braucht; die andere Hälfte wird nach Chance auf Schwefel und Schwefelsäure verarbeitet. Die Zersetzung des Natriumsulfhydrats erfolgt in einem Solvay'schen Turm mittelst Kalkofen-Kohlensäure. Man kann den Schwefel bis 0·1 Proc. entfernen und erhält ein 30 proc. Schwefelwasserstoffgas. Die Rentabilitätsrechnung für dies Verfahren, welches einen weit grösseren Reingewinn abwerfen soll, als das Ammoniaksodaverfahren (6·3 £ gegen 3·6 £ pro Ton), ist wol etwas optimistisch, da es kaum gelingen wird, die grossen Mengen des erzeugten Pearl hardening zu lohnenden Preisen unterzubringen.

K. Reich giebt in Monatsh. Ch. 1891, 464 folgende Tabelle über die Löslichkeit von Natriumcarbonat in Kochsalzlösung.

100 Tle. Kochsalzlösung von folgendem Procentgehalt lösen bei 15° die nebenstehende Menge Natriumcarbonat:

proc. NaCl-Lösung	100 Tle. lösen Na^2CO^3	proc. NaCl-Lösung	100 Tle. lösen Na^2CO^3
0	16·41	12	10·49
1	15·72	13	10·24
2	15·06	14	10·04
3	14·44	15	9·88
4	13·85	16	9·76
5	13·30	17	9·69
6	12·78	18	9·66
7	12·31	19	9·67
8	11·86	20	9·73
9	11·46	21	9·83
10	11·10	22	9·10
11	10·77		

Beim Einleiten von Kohlensäure wird der grösste Teil der Soda als Bicarbonat gefällt, gelöst bleiben:

proc. Kochsalzlösung	100 Tle. lösen $HNaCO^3$
10·64	3.00
15·80	1·87
21·82	1·06

Bei der volumetrischen Bestimmung kleiner Mengen Alkali ist nach Mylius und Förster (Ber. 1891, 1483) Jodeosin bei Gegenwart von Aether der geeignetste Indicator. Der geringste Säureüberschuss bringt das Jodeosin aus der alkalischen wässrigen Lösung in ätherische Lösung, wobei erstere farblos wird.

Wenn feingepulverter Bleiglanz in geschmolzenen Natronsalpeter eingetragen wird, so tritt nach Bartsch & Harmsen in Hamburg (D. P. 59228) eine heftige Reaction ein, indem unter Entweichen von Stickoxyd und salpetrigen Dämpfen Bleioxyd, Natriumsulfat und Natriumnitrit entstehen. Ein Verlust an salpetriger Säure tritt aber nicht ein, wenn eine Base wie Kalk zugegen ist. Es findet dann folgende Reaction statt:

$$4\,NaNO^3 + PbS + CaO = 4\,NaNO^2 + PbO + CaSO^4.$$

Man erhitzt nicht über 400°. Die erkaltete Schmelze wird mit heissem Wasser ausgelaugt. Der aus Bleioxyd und Gips bestehende Rückstand wird auf metallisches Blei oder Bleiacetat verarbeitet.

Statistik.

1. Production an Steinsalz in Deutschland im Jahre 1890.

Staaten und Landesteile	Werke mit Production: für welche das benannte Material Hauptproduct ist	Werke mit Production: auf welchen das genannte Material nur als Nebenproduct gewonnen wird	Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
I. Preussen.				
Prov. Sachsen	2	3	222 870·962	1 008 610
Uebriges Preussen . . .	3	—	27 479·597	203 654
Zusammen Königreich Preussen	5	3	250 350·559	1 212 264
II. Württemberg	3	—	180 111·911	740 563
III. Anhalt	1	2	125 882·307	503 309
IV. Uebrige deutsche Staaten	2	—	715·153	17 069
Zusammen Deutsches Reich .	11	5	557 059·930	2 473 205
Im Jahre 1889	9	5	544 591·046	2 254 817

2. Production von Salzen aus wässriger Lösung im Jahre 1890.

Staaten und Landesteile	Werke mit Production im Laufe des Jahres: für welche das genannte Salz Hauptproduct ist	Werke mit Production im Laufe des Jahres: welche das genannte Salz nur als Nebenproduct gewinnen	An Mineralsalz und anderem Rohmaterial wurde zur Auflösung und als Einwurf verbraucht Tonnen zu 1000 kg	Die Production an den genannten Salzen betrug: Menge Tonnen zu 1000 kg	Die Production an den genannten Salzen betrug: Wert (ohne Steuer) ℳ
a) **Kochsalz** (Chlornatrium).					
I. Preussen.					
Prov. Sachsen. . .	6	2	17 958·0	105 825·656	2 771 717
„ Hannover . .	11	3	2 511·0	101 819·902	2 399 907
„ Westfalen . .	10	—	1 760·0	33 046·323	1 040 496
„ Hessen-Nassau	3	—	379·0	3 780·162	124 591
„ Rheinland [1]) .	4	1	5 230·0	6 883·021	71 278
Uebriges Preussen .	3	1	12 782·6	20 259·950	476 405
Zusammen Kgr. Preussen	37	7	40 620·6	271 615·014	6 884 394
II. Bayern	5	—	62·9	40 718·318	1 779 910
III. Württemberg . . .	6	—	34 434·0	43 021·011	1 154 372
IV. Baden	2	—	—	27 819·041	809 817
V. Hessen [1])	2	—	—	14 625·600	406 513
VI. Sachsen-Meiningen .	2	—	1 150·0	17 102·550	490 317
VII. Elsass-Lothringen .	8	—	—	46 033·467	1 035 748
VIII. Uebrig. deutsche Staat.	9	2	20 507·2	31 648·709	725 233
Zusammen Deutsches Reich	71	9	96 774·7	492 583·710	13 286 304
Im Jahre 1889	72	8	100 543·4	492 522·251	11 976 666

[1]) Die dem Grossherzoglich Hessischen Fiscus gehörige Saline Theodorshalle bei Kreuznach ist auf preussischem Gebiete belegen und deshalb mit ihrer Production unter I. Preussen, Provinz Rheinland, aufgeführt.

Staaten und Landesteile	Werke mit Production im Laufe des Jahres: für welche das genannte Salz Hauptproduct ist	Werke mit Production im Laufe des Jahres: welche das genannte Salz nur als Nebenproduct gewinnen	An Mineralsalz und anderem Rohmaterial wurde zur Auflösung und als Einwurf verbraucht: Tonnen zu 1000 kg	Die Production an den genannten Salzen betrug: Menge Tonnen zu 1000 kg	Die Production an den genannten Salzen betrug: Wert (ohne Steuer) ℳ
b) Glaubersalz.					
I. Preussen. Prov. Sachsen	—	3	255·0	935·400	25 636
„ Hannover . .	—	3	4 500·0	5 496·090	131 330
„ Westfalen . .	3	1	10 978·0	8 773·704	211 862
„ Rheinland . .	3	—	8 648·0	13 056·024	271 160
Uebriges Preussen .	2	3	14 753·0	20 892·389	524 631
Zusammen Kgr. Preussen	8	10	39 134·0	49 153·607	1 164 619
II. Anhalt	—	4	1 400·0	3 433·745	145 903
III. Elsass-Lothringen .	1	1	2 800·1	10 469·726	213 019
IV. Uebrig. deutsche Staat.	3	1	3 847·8	5 659·062	215 784
Zusammen Deutsches Reich	12	16	47 181·9	68 716·140	1 739 325
Im Jahre 1889	12	18	38 077·0	69 101·234	1 660 069

3. Salzverbrauch im Deutschen Zollgebiet für das Etatsjahr 1890/91.

Etatsjahr	Absatz der deutschen Salzproductionsstätten: im Zollgebiet Tonnen	Absatz der deutschen Salzproductionsstätten: nach dem Auslande Tonnen	Absatz der deutschen Salzproductionsstätten: zusammen Tonnen	Einfuhr von fremdem Salz in das Zollgebiet Tonnen	Salzverbrauch: zu Speisezwecken überhaupt[1]) Tonnen	Salzverbrauch: zu Speisezwecken auf den Kopf kg	Salzverbrauch: zu steuerfreien Zwecken[1]) Tonnen	Salzverbrauch: zus. zu Speise- u. and. Zwecken überhaupt[1]) Tonnen	Salzverbrauch: zus. zu Speise- u. and. Zwecken auf den Kopf kg
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1890/91 . .	803 594	149 756	953 350	26 499	381 203	7·7	465 438	846 641	17·1
1889/90 . .	842 924	142 790	985 714	26 825	364 667	7·4	432 216	796 883	16·2
21jähriger Durchschn.	604 526	99 613	704 139	39 631	342 243	7·7	280 048	622 291	14·0

4. Einnahme von Salz im Deutschen Zollgebiet im Etatsjahre 1890/91.

Etatsjahr	Netto-Ertrag der Abgaben: an Salzsteuer 1000 ℳ.	Netto-Ertrag der Abgaben: an Salzzoll 1000 ℳ.	Netto-Ertrag der Abgaben: zusammen 1000 ℳ.	Netto-Ertrag der Abgaben: auf den Kopf ℳ.	Salzverwendung zu steuerfreien Zwecken: in d. Landwirtschaft: zur Viehfütterung 1000 kg	Salzverwendung zu steuerfreien Zwecken: in d. Landwirtschaft: zur Düngung 1000 kg	Salzverwendung zu steuerfreien Zwecken: in der Industrie: in Soda- und Glaubersalzfabriken 1000 kg	Salzverwendung zu steuerfreien Zwecken: in der Industrie: in anderen Industriezweigen 1000 kg
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1890/91	43 030·6	2 462·3	45 492·9	0·92	105 713	2 229	275 508	80 988
1889/90	41 108·8	2 326·8	43 435·6	0·89	100 727	3 131	251 450	76 908

[1]) In den Spalten 6, 8 und 9 sind diejenigen Salzmengen aufgeführt, welche nach erfolgter Steuerabfertigung in den freien Verkehr getreten sind; eine genaue Uebereinstimmung der Summe dieser Mengen mit der Summe der im Inlande abgesetzten und der

5. Salzgewinnung im Deutschen Zollgebiet im Jahre 1890/91 nach den steueramtlichen Angaben.

Zoll- und Steuer-Directivbezirke	Zahl der Productionsstätten[1]): Salzwerke mit bergmännischem Betrieb	Salinen mit Siedesalzgewinnung	Fabriken, in welchen Salz als Nebenproduct gewonnen wird	Gewonnene feste Salzproducte: Krystallsalz	Anderes Steinsalz	Siedesalz	Viehsalzlecksteine, Pfannenstein und andere feste Salzabfälle	Zusammen Sp. 5–8
				Tonnen	Tonnen	Tonnen	Tonnen	Tonnen
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Dir.-Bez. Posen	1	1	—	—	21 299	18 232	340	39 871
„ Sachsen	3	6	1	200 395		103 002	1 519	304 916
„ Hannover	—	12	3	—	—	98 044	8 733	106 777
„ Westfalen	—	9	1	—	—	30 892	249	31 141
Uebrige preuss. Dir.-Bezirke	1	3	5	—	820	11 084	10	11 914
Zusammen Preussen	5	31	10	222 514		261 254	10 851	494 619
Bayern	1	6	—	—	1 043	41 155	604	42 802
Sachsen	—	—	2	—	—	—	200	200
Württemberg	3	4	—	1	147 384	43 274	221	190 880
Baden	—	2	—	—	—	27 917	366	28 283
Hessen	—	3	—	—	—	15 226	—	15 226
Mecklenburg und Braunschweig	1	2	—	—	13 013	6 277	210	19 500
Thüringen u. Anhalt	4	7	—	101	159 786	44 166	1 122	205 175
Hamburg	—	—	2	—	—	—	9 421	9 421
Elsass-Lothringen	—	8	—	—	—	55 193	—	55 193
Zus. Deutsch. Reich	14	63	14	543 842		494 462	22 995	1 061 299
Im Jahre 1889/90	14	64	14	500 090		486 281	19 054	1 005 425

6. Ein- und Ausfuhr von Soda.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1891 die		im Jahre 1890 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Soda, calcinirter	1 988	353 303	3 334	269 217
„ Soda, roher auch krystallisirter	903	78 750	827	49 020

eingeführten Salzmengen ist deshalb nicht herzustellen, weil die Zeit des Absatzes von den Salinen mit der Zeit des Uebertritts in den freien Verkehr vielfach nicht zusammenfällt.

[1]) Die Zahl der Werke mit Siedesalzgewinnung stimmt mit der Zahl der Betriebe für Stein- bezw. Kochsalzgewinnung nicht genau überein, weil Siedesalzanlagen, welche mit einem Salzbergwerk in Verbindung stehen, sowie Betriebe, die zwar ein und derselben Werksverwaltung unterstellt sind, aber örtlich von einander getrennt liegen, verschiedenartig gezählt sind, in der einen Statistik als besondere Werke, in der anderen zu einem Werke vereinigt.

XIII. Kalisalze.

Ueber die Stassfurter Kalisalzindustrie im Jahre 1890 macht Borsche in Chem. Ind. 1891, 482 folgende Mitteilungen.

Es wurden im Jahre 1890 gefördert zur Verarbeitung auf concentrirte Kalisalze: 8 105 299 M.-Ctr. Carnallit,
1 251 047 „ Kainit, Schönit und Sylvinit.

An fertigen Producten wurden durch das Syndicat verkauft:
1 265 526 M.-Ctr. Chlorkalium (auf 80 Proc. berechnet),
246 846 „ schwefels. Salze (schwefels. Kali und schwefels. Kalimagnesia
18 331 „ Kalidüngesalze mit mehr als 20 Proc. reinem Kali.

Die Kainitförderung für landwirtschaftliche Zwecke bezifferte sich auf 3 050 152 M.-Ctr., woran die

deutsche Landwirtschaft mit .	1 780 310	M.-Ctr.
Amerika mit	786 550	„
das übrige Ausland mit . .	483 292	„

beteiligt waren.

Ausserdem wurden für landwirtschaftliche Zwecke gefördert: 257 465 M.-Ctr. Carnallit, 63 475 M.-Ctr. Kieserit; der Absatz an Kieserit in Blöcken betrug 320 048 M.-Ctr.

Die neuen Fabrikationen, Salzsäure und Chlorkalk, haben sich zunächst über den vorjährigen Umfang nicht ausgedehnt; auch weitere neue Verfahren sind bisher nicht eingeführt. Die Potaschefabrikation nach dem Magnesia-Verfahren befindet sich noch im Versuchsstadium.

Der Convention ist Mitte des Jahres 1891 ein weiteres Werk in Thiede bei Braunschweig beigetreten, so dass die Zahl der Syndicatswerke sich nun auf neun beläuft.

Ende October 1890 ist eins der bedeutendsten Conventionswerke, die Kaliwerke in Westeregeln, von einer schweren Katastrophe heimgesucht worden. Es sind aus dem hängenden Gebirge grosse Wassermassen eingebrochen, die das Werk ersäuft und den Betrieb desselben vorläufig unmöglich gemacht haben.

In der Nähe von Duderstadt angestellte Bohrungen stellen die Erschliessung von Kalisalzlagern in Aussicht (Chem. Z. **15**, 1009).

Precht macht auf das Vorkommen von Schwefelwasserstoff und Schwefel in grösseren Mengen im Leopoldshaller Bergwerke aufmerksam. Wahrscheinlich sind diese Körper durch die reducirende Wirkung wasserstoffreicher Gase auf Gips entstanden (Z. angew. Ch. 1891, 356).

Die Chemische Fabrik Buckau stellt aus Kalirohsalzen Soda, Pottasche etc. in folgender Weise her. Die Kalirohsalze werden mit Schwefelsäure behandelt, wobei Salzsäure gewonnen wird. Die Lösung der Sulfate wird mit Kalkmilch versetzt, worauf der sich bildende Gips und die Magnesia von der verbleibenden Alkalisulfatlösung durch Filtration getrennt werden.

Die letztere wird sodann mit Schwefelbarium umgesetzt; der schwefelsaure Baryt wird wieder zu Schwefelbarium reducirt, während die auf 20° B. concentrirte Alkalisulfidlauge mit Kohlensäure bis zur Austreibung des Schwefelwasserstoffs behandelt wird. Das ausfallende Natriumbicarbonat wird durch Filtration von der Lösung des viel leichter löslichen Kaliumbicarbonats geschieden, ersteres durch Calciniren in Soda, letztere durch Eindampfen und Glühen in Potasche verwandelt. (D. P. 57707).

Wird eine Natriumcarbonatlösung mit einem Ueberschuss von Kaliumsulfat behandelt, so kann nach F. W. Dupré das in Behandlung genommene Natriumcarbonat mehr oder weniger in Kaliumcarbonat umgewandelt werden, während sich gleichzeitig ein Doppelsalz von Kaliumnatriumsulfat abscheidet. Letzteres ist unter sonst gleichen Umständen an Natriumsulfat um so reicher, je mehr Natriumcarbonat im Vergleich zu Kaliumsulfat in Wechselwirkung tritt. Das gebildete Kaliumcarbonat vereinigt sich im letzteren Falle mit dem in Ueberschuss vorhandenen Natriumcarbonat zu einem Doppelsalz von Kalium-Natriumcarbonat. Im D. P. 58826 wird ein auf diese Thatsachen beruhendes Verfahren beschrieben. In einem mit Rührapparat versehenen Gefäss wird Soda- oder Natriumbicarbonatlösung bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur bezw. unter Druck mit so viel Kaliumsulfat behandelt, dass unter Abscheidung von Kaliumnatriumsulfat eine Lösung von Kaliumcarbonat oder Kaliumnatriumcarbonat erhalten wird. Zur Trennung der Lauge vom Kaliumnatriumsulfat dient ein Vacuumfilter. Die Waschlaugen werden zum Lösen von Soda benutzt. Das Kaliumnatriumsulfat wird bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssiger Chlorkaliumlösung behandelt, so dass schliesslich eine gesättigte Lösung von Chlorkalium und Chlornatrium erhalten wird, während Kaliumsulfat zurückbleibt. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich eine dem gebildeten Kaliumcarbonat entsprechende Menge Chlornatrium aus, welche aus dem Betriebe entfernt wird. Die Waschflüssigkeit vom Kaliumsulfat wird zur Herstellung neuer Chlorkaliumlösung benutzt.

Gray in Denver will Aetzkali oder Aetznatron durch Behandlung der Sulfate mit Strontiumhydroxyd gewinnen, das Strontiumsulfat mittelst Magnesiumcarbonats in Carbonat überführen und letzteres durch Erhitzen in Wasserdampf wieder in Strontianhydrat verwandeln (Ver. St. P. 459688).

Um die Ausscheidung des Magnesiumcarbonats aus der bei dem Engelschen Verfahren nach D. P. 15218 [1]) fallenden Kalisalzlösung bei dem Verdampfen der letzteren und die dadurch bedingte Incrustirung der Heizröhren der Verdampfapparate zu vermeiden, wird nach D. P. 57721 des Salzbergwerks Neu-Stassfurt die Ausscheidung des Magnesiumcarbonats bereits vor dem Verdampfen bewirkt. Dies geschieht entweder durch Behandlung der Laugen mit Luft oder mit einem Gemisch von Luft und Wasserdampf bei einer über 50° C. liegenden Temperatur oder mit Wasserdampf ohne Luft bei einer über 80° C. liegenden Temperatur, oder durch Behandlung der

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 3, 131.

Laugen mit Magnesia, Magnesiahydrat oder mit basischem Magnesiumcarbonat.

Der Potaschegehalt der Melasseschlempekohle ist nach Grete (Chem. Z. 1890, 1440) selten über 60 Proc., im Durchschnitt etwa 40 Proc. Eine der besten Aschen hatte die Zusammensetzung in Proc.: 65·5 K^2CO^3, 12·2 Na^2CO^3, 2·6 K^2SO^4, 10·5 KCl, 2·4 H^2O, 6·8 Unlösl. Die in Wasser unlöslichen Stoffe erreichen oft 15 bis 20 Proc., Chlorkalium 20 Proc. Der Verf. beschreibt a. a. O. ausführlich die Auslaugung der Masse und Verdampfung der Laugen. In der Verdampfpfanne (1) wird die Lauge bis auf 40° B. eingedampft. Nach 3- bis 4-stündigem Stehenlassen hebert man die Lauge von einem schweren, wesentlich aus K^2SO^4 bestehenden Schlamm ab in die Krystallisirpfanne. Hier lässt man die Lauge sich bis auf 29, höchstens 27° abkühlen, wobei der grösste Teil des Chlorkaliums sich ausscheidet. Bei stärkerem Abkühlen scheiden sich Alkalicarbonate aus. Man hebert deshalb die Lauge in ein Vorratsgefäss und Verdampfungspfanne (2). Hier wird dieselbe bis auf 50° B. concentrirt. Man muss dabei dafür sorgen, dass die hier sich ausscheidende Soda den Boden der Pfanne nicht incrustrirt. Sobald die Lauge 50° B. erreicht hat, entfernt man das Feuer. Es scheidet sich viel Soda aus, von der die Lauge in eine Pfanne (2a) gehebert wird. Hier lässt man dieselbe sich bis auf 50° abkühlen, wobei ein Gemenge von Kaliumsulfat und Chlorkalium auskrystallisirt, welches nach der Verdampfpfanne (1) geht. In diese kommen auch die Waschwässer von den früheren Ausscheidungen von Kaliumsulfat und von Chlorkalium. Die Soda kommt in die sog. Waschpfanne auf einen Siebboden, wo sie mit heisser Sodalösung von 32 bis 34° B. übergossen wird. Dabei muss die Masse kräftig umgeschaufelt und zerkleinert werden, weil sie sonst steinhart wird. Die Waschlaugen von der Soda kommen in Verdampfpfanne (2). Aus der Pfanne (2a) wird die 50° warme Lauge in die Krystallisationspfanne gehebert, wo sie möglichst weit abgekühlt wird. Es scheidet sich das Doppelsalz Kalium-Natriumcarbonat in grossen Krystallen aus. Je tiefer die Temperatur, desto weniger Soda bleibt in Lösung. Die kalte Mutterlauge wird in einen Brunnen und von da in die Concentrationspfanne (3) geschafft. In dieser auf dem Calcinirofen aufgestellten Pfanne wird die Lauge auf 52 bis 57° B. eingedampft, je nachdem man 80- oder 90- bis 95 proc. Potasche gewinnen will. Es scheidet sich hier noch Soda aus, die mit einem Meissel vom Boden der Pfanne abgestossen werden muss. Dieselbe kommt nach Pfanne (2). Die concentrirte Lauge wird auf den Herd des Calcinirofens gelassen. Der aus besten Chamottesteinen hergestellte Ofen hält etwa zwei Jahre lang. Der Ofen wird auf helle Rotglut erhitzt; indessen darf von einer vorhergehenden Operation herrührende Potasche nicht geschmolzen sein. Die Salzdecke, die sich auf der eingelassenen Lauge bildet, wird zerstossen und die ausgeschiedene Potasche nach der der Feuerbrücke gegenüberliegenden Seite geschoben. Die Asche muss unter beständigem Rühren fast glühend werden, ohne zu schmelzen. Wenn die rohe Schlempekohlenasche so stark geglüht worden war, dass alle organische Substanz zerstört

ist, so erhält man eine weisse Potasche. Gewöhnlich aber muss das erste Product noch raffinirt werden. Man stellt aus demselben mit Wasser eine Lauge von 52 bis 54° B. her, die man einige Tage stehen lässt. Dabei scheiden sich neben zu viel eingetragener Potasche Chlorkalium, Kaliumsulfat, kohlensaurer Kalk und Eisenoxyd und andere von der Herdkohle herrührende unlösliche Stoffe aus. Die Lauge wird dann auf 54° B. concentrirt und kommt in den Calcinirofen. Je nach dem Concentrationsgrade in der Pfanne (3) ist die Zusammensetzung der Potasche etwas verschieden, wie folgende Zahlen zeigen:

	bei 52° B.	bei 55° B.	bei 57° B.
K^2CO^3	81·0 Proc.	90·0 Proc.	92·3 Proc.
Na^2CO^3	12·0 „	3·3 „	2·4 „
K^2SO^4	1·1 „	2·1 „	1·2 „
KCl	2·4 „	2·8 „	2·0 „
H^2O	2·5 „	0·4 „	0·6 „
Unbest.	1·0 „	1·4 „	1·5 „

Der Gehalt an kieselsaurem Kalium beträgt selten mehr als 1 Proc., der an phosphorsaurem Kalium schwankt von 0·3 bis 1·45 Proc. Phosphatreiche Potasche ist geeignet zur Alabasterglasfabrikation, aber ungeeignet zur Krystallfabrikation. Wegen des Gehaltes an Soda kann die Potasche nicht zur Herstellung von Schmierseife gebracht werden, wol aber zur Wollwäscherei, in der Conditorei u. s. w.

Statistik.

I. Förderung von Abraumsalzen in Deutschland im Jahre 1890.

Abraumsalze	Werkem. Production: für welche das benannte Mineral Hauptproduct	Werkem. Production: auf welchen das benannte Mineral als Nebenproduct gewonnen wird	Menge in Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
a) Kainit.				
I. Preussen.				
Prov. Sachsen	—	4	273 560·366	3 892 165
II. Uebrige deutsche Staaten	—	2	88 267·100	1 307 594
Zusammen Deutsches Reich	—	6	361 827·466	5 199 759
Im Jahre 1889	—	6	324 476·573	4 726 620
b) Andere Kalisalze.				
I. Preussen.				
Prov. Sachsen	5	—	644 893·356	7 114 556
II. Uebrige deutsche Staaten	3	1	268 136·918	4 190 240
Zusammen Deutsches Reich	8	1	913 030·274	11 304 796
Im Jahre 1889	7	2	861 273·087	10 406 370
c) Bittersalze (Kieserit, Glaubersalz etc.) . .	—	5	8 029·953	69 795
Im Jahre 1889	—	5	10 951·334	84 947
d) Boracit	—	7	181·946	54 842
Im Jahre 1889	—	7	120·842	36 235

2. Production von Kali- und Magnesiasalzen aus wässeriger Lösung in Deutschland im Jahre 1890.

Staaten und Landesteile	Werke mit Production im Laufe des Jahres: für welche das genannte Salz Hauptproduct ist	Werke mit Production im Laufe des Jahres: welche das genannte Salz nur als Nebenproduct gewinnen	An Mineralsalz und anderem Rohmaterial wurde zur Auflösung und als Einwurf verbraucht, Tonnen zu 1000 kg	Die Production an den genannten Salzen betrug im Laufe des Jahres: Menge, Tonnen zu 1000 kg	Wert (ohne Steuer) ℳ
1. Chlorkalium.					
I. Preussen.					
Prov. Sachsen . . .	11	—	542 858·0	[1])88398·097	11 104 316
Uebriges Preussen . .	2	2	[2]) 51·0	366·328	48 529
Zusammen Königreich Preussen	13	2	542 909·0	88 764·425	11 152 845
II. Anhalt	10	—	236 552·2	48 240·401	6 581 893
Zusammen Deutsches Reich	23	2	779 461·2	137 004·826	17 734 738
Im Jahre 1889	22	3	774 480·5	133 957·480	16 790 551
2. Chlormagnesium.					
Deutsches Reich	—	5	8·0	14 958·364	149 812
Im Jahre 1889	—	5	8·0	16 728·021	176 655
3. Schwefelsaures Kali.					
I. Preussen	3	5	84 920·0	28 411·714	4 572 646
II. Anhalt	—	3	unter „Chlorkalium“	2 714·604	359 496
Zusammen Deutsches Reich	3	8	84 920·0	31 126·318	4 932 142
Im Jahre 1889	4	8	50 026·0	29 708·561	4 925 872
4. Schwefelsaure Kalimagnesia.					
I. Preussen	—	6	16 600·0	10 131·932	786 869
II. Anhalt	—	3	3 067·0	961·688	71 646
Zusammen Deutsches Reich	—	9	19 667·0	11 093·620	858 515
Im Jahre 1889	—	9	20 239·0	16 325·386	1 290 848
5. Schwefesaure Magnesia.					
I. Preussen	—	8	55·0	21 881·780	222 734
II. Anhalt	—	7	8 454·0	4 494·194	96 379
Zusammen Deutsches Reich	—	15	8 509·0	26 375·974	319 113
Im Jahre 1889	—	17	8 437·0	26 978·461	350 359

[1]) Darunter, wie von 2 Werken angegeben, 5 751·7 Tonnen Düngesalze im Werte von 154 501 ℳ.

[2]) Ausserdem 571 Tonnen Mutterlauge.

3. Ein- und Ausfuhr von Potasche und Salpeter.
Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1891 die		im Jahre 1890 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Potasche aller Art	18 443	110 934	16 258	106 335
„ Salpeter: Chilesalpeter (Natronsalpeter)	3 956 535	98 951	3 442 087	138 427
„ „ Kalisalpeter	4 127	96 629	905	100 911

XIV. Ammoniak.

Baudoin und Delort in Paris stellen Ammoniak aus Natronsalpeter her. In einer schräg gelagerten Retorte wird ein Gemisch aus Natronsalpeter und einem Kohlenwasserstoff, z. B. Naphtalin, Teer, schweren Oelen auf 800 bis 900° C. erhitzt. Hierbei soll der Kohlenwasserstoff zerfallen; der Wasserstoff soll die Salpetersäure zu Ammoniak reduciren, freiwerdender Sauerstoff den Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydiren, welche sich mit dem Natron des Natronsalpeters zu Natriumcarbonat bezw. mit dem gebildeten Ammoniak zu Ammoniumcarbonat verbindet. Das Gemenge von Natronsalpeter und Kohlenwasserstoff wird der Retorte continuirlich zugeführt, durch eine Transportvorrichtung durch dieselbe hindurchgeschafft, so dass am anderen Ende beständig Natriumcarbonat entleert wird. Das gebildete, mit Ammoniumcarbonat, schweren Oelen u. s. w. gemischte Ammoniakgas wird von letzteren durch Condensation befreit und sodann zur Zersetzung des Ammoniumcarbonats durch einen mit Kalk gefüllten Waschapparat geleitet (D. P. 57254).

Hennis in Springfield, Ill., will neben Heizgas Ammoniak gewinnen durch Einwirkung eines Gemisches von Luft und Dampf auf glühende Brennmaterialien, wobei durch Einführung der Gase und Aufschütten von frischem Brennstoff die Temperatur so regulirt wird, dass über einer unteren Verbrennungszone eine obere Ammoniakbildungszone sich befindet (Ver. St. P. 459193).

Zur Darstellung von Schwefelammonium für Laboratoriumszwecke empfiehlt Donath, in einer Retorte gepulverten Salmiak mit concentrirter Schwefelnatriumlösung zu übergiessen und etwa die Hälfte der Flüssigkeit abzudestilliren (Chem. Z. **15**, 1021).

Nach dem Engl. P. 16049/1890 von de Lambilly in Paris wird Ammoniak erzeugt, indem man Leuchtgas und Stickstoff über erhitztes Alkali oder Erdalkali leitet. Das Leuchtgas wird zunächst über glühendes Kupferoxyd geführt, wobei unter Reduction des letztern der Wasserstoff aus dem Leuchtgas entfernt wird. Ueber das reducirte Kupfer wird in der Hitze Luft geleitet, so dass man neben Kupferoxyd Stickstoff erhält. Das Gemisch von

dehydrogenisirtem Leuchtgas und Stickstoff wird in erhitzte Retorten geleitet, wo sich ein Gemisch von Holzkohlepulver und Alkali oder Erdalkali oder deren Carbonaten befindet. Das hier entstandene Cyanid wird mit Wasser befeuchtet und in einer Retorte erhitzt, wobei Ammoniak entweicht. Das vor Einleiten der Gase in die Cyanirretorten beim Glühen der Carbonate mit Kohle entwickelte Kohlenoxyd wird abgezogen und zur Heizung der Retorten benutzt.

Statistik.

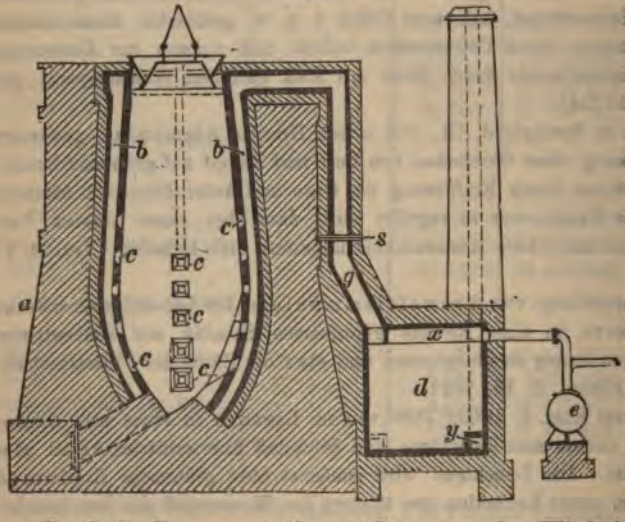
Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1891 die		im Jahre 1890 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Ammoniak, kohlensaurem und salzsaurem (Salmiak); Salmiakgeist . .	15 789	16 928	13 633	17 673
„ Ammoniak, schwefelsaurem	311 097	9 571	838 733	846

XV. Alkalische Erden.

Hulwa in Breslau hat einen Ofen zum Brennen von Kalk, Dolomit und Magnesia angegeben. (D. P. 58373.) Die zur Erhitzung des Dolomits etc. bestimmte Luft oder das Gasgemenge wird mit ½ bis 1 Atmosphäre Ueberdruck in den Behälter *e* gepresst und gelangt von hier aus nach Oeffnung von Absperrschiebern durch Canäle *x* und nach Oeffnung des Schiebers *s* durch Canal *g* in den Ringcanal *b* und von da durch die Schlitze *c* in den angefüllten Brennraum des Ofens *a*. Durch die Feuerungscanäle *y* strömen von dem Winderhitzungsofen *d*, der neben dem Brennofen *a* angeordnet ist, Feuergase in der Heizluft ent-

Fig. 49.



gegengesetztem Sinne nach dem Schornstein. Dadurch erhalten die Canäle x ihre Wärme, welche nicht über 600° hinausgehen soll.

Nach dem Zus. P. 61037 soll die Erhitzung des Calciumcarbonats bis etwa zur Temperatur der hellen Rotglut, anstatt bis lediglich auf 600° erfolgen. Es soll sich dann in keinem Teil des Ofens todt- oder ungebranntes Material ergeben.

H. Lehmann in Halle härtet Gipsgegenstände und macht sie für die Behandlung mit Metallsalzen geeignet durch Tränken mit Kaliumboratlösung (D. P. 57763).

A. und S. de Pont stellen eine elfenbeinähnliche Masse her durch Mischen von 100 Tln. Aetzkalk, 300 Wasser, 75 Phosphorsäurelösung vom spec. Gew. 1·05 bis 1·07, 0·10 Calciumcarbonat, 1 bis 2 Magnesiumoxyd, 5 Thonerdehydrat, 20 Albumin und 15 Gelatine. Die geformten Stücke werden bei 15 bis 22° getrocknet, darauf bei 132° in den Formen einem Druck von etwa 300 kg auf 1 qcm ausgesetzt. (D. P. 55245.)

Höndorff, Becker & Co. in Magdeburg haben das Verfahren des D. P. 44010[1]) zur Darstellung von Bariumhydroxyd aus Bariumcarbonat verbessert. (D. P. 60908.) Die beim Glühen des durch Saturiren von Bariumsaccharat erhaltenen Saturationsschlammes unter Zuschlag kohlenstoffhaltiger Stoffe im Wannenofen erhaltenen Schmelzen geben beim Auslaugen nur etwa 35 Proc. BaO. Die Rückstände wurden mit Magnesit oder Kalkstein und Sägespänen zu Steinen geformt, die im Ringofen gebrannt wurden. Allein dabei ist die Ausbeute an Aetzbaryt gering, und die Massen werden sehr stark mit Fremdstoffen beladen. Der Erf. mischt nun diese Rückstände mit den aus der Zuckerfabrik kommenden Schlammmassen (Pressschlamm, Saturationsschlamm, Bariumcarbonat) und unterwirft dieselben im Ringofen mittelst Generatorfeuerung einem Sinterungsprocess. Hierbei wird ein Schmelzen der Masse, wobei der schmelzende Baryt, bezw. das Bariumcarbonat das Ofenmaterial zerstört, vermieden. Der nach dem Ablöschen und Auslaugen der Massen verbleibende Rückstand kann wiederholt in derselben Weise aufgearbeitet werden.

Nach Conroy verliert Strontiumcarbonat erst bei Kupferschmelzhitze langsam Kohlensäure (J. Soc. Chem. Ind. 1891, 104).

Karl Später in Coblenz stellt voluminöses Magnesiumcarbonat, Magnesiumoxyd und Magnesiumhydroxyd in folgender Weise her. Gebrannte Magnesia wird mit bereits fertigem oder während des Processes selbst gebildetem Natriumbi- oder sesquicarbonat bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme unter Zusatz einer so geringen Menge von Wasser behandelt, dass die Masse ein teigiges Gemisch von Magnesium- und Natriumcarbonat bildet. Hierbei werden Magnesium-Natriumdoppelsalze nicht gebildet. Durch Auswaschen lässt sich das Natriumcarbonat leicht entfernen. Aus dem zurückbleibenden Magnesiumcarbonat erhält man lockeres Magnesiumoxyd,

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 11, 152.

welches leicht Wasser, sowie Kohlensäure aufnimmt, indem man das Carbonat schwach glüht oder zur Herstellung von Hydroxyd mit Aetzalkalien behandelt (D. P. 60381).

Rasch wasserbindende Magnesia erhält man nach D. P. 59264 des Salzbergwerk Neu-Stassfurt, indem man langsam hydratisirende Magnesia mit Wasser angefeuchtet längere Zeit liegen lässt, bis sie hart geworden und in Magnesiahydrat übergeführt ist, und diese Masse dann bei 600° zu Magnesia brennt.

C. O. Weber macht in Soc. Chem. Ind. J. 1891, 111 Mitteilungen über Magnesiacemente, besonders Sorel'schen Oxychloridcement. Zu letzterem muss man völlig kohlensäurefreie Magnesia anwenden und das Chlorid als 80proc. Lösung des Salzes $MgCl^2 + 6\,H^2O$. Ein Cement, aus 10 Tln. Magnesia, 6 Tln. der Lösung und 0·5 Tln. Wasser hergestellt, zeigte eine Zugfestigkeit von 1748 engl. Pfd. pro engl. Qu.-Zoll. Nach Weber beruht die Erhärtung des Sorel-Cementes auf Bildung von krystallinischem Magnesiahydrat. Bei Behandlung mit Wasser geht schliesslich alles Chlorid fort, und es bleibt $2\,Mg\,0{\cdot}3\,H^2O$. Deshalb hält der Cement atmosphärischen Einflüssen gegenüber nicht lange Stand.

Da das Chlorid nach Weber nicht als solches wirkt, so hat er versucht, einen Ersatz für dasselbe zu finden, welcher die Hydratisirung der Magnesia bewirkt und einen wetterfesten Cement liefert. Ein solcher ist nun die Modification der Kieselsäure, welche man aus gefälltem Hydrat durch gelindes Glühen erhält. Ein aus 100 Tln. Magnesia, 15 Tln. der genannten Kieselerde und dem nötigen Wasser bestehender Cement erhärtete in 14 Stunden und hatte eine Zugfestigkeit von 1300 Pfd. per Qu.-Zoll. Wesentlich bei der Bereitung dieses Cements ist, dass das Gemisch der Ingredienzien ein sehr inniges und leider auch, dass die Magnesia absolut carbonatfrei sei. Schon nach kurzer Berührung mit der Luft verliert das Gemisch seine hydraulischen Eigenschaften fast vollständig. Diesem Uebelstand aber lässt sich dadurch abhelfen, dass man statt reinen Wassers die 80proc. Chlormagnesiumlösung zum Anmachen verwendet. Die Gegenwart von bis 2 Proc. CO^2 schadet dann nichts. Ein aus 100 Tln. Magnesia, 15 Tln. Kieselerde und 90 Tln. Chloridlösung bereiteter Cement zeigte eine Zugfestigkeit von 1788 Pfund.

Dieser Cement soll sehr geeignet sein zur Herstellung künstlicher Bausteine; auch widersteht er dem Seewasser, obgleich das Chlorid herausgewaschen wird.

Karnasch in Frankenstein stellt feuerfeste Magnesiasteine her, indem gebrannter Magnesit (95 Tle.) mit 4 Tln. Hochofenschlackenmehl oder Thomasmehl und 1 Tl. Kochsalz gemischt, und das Gemisch nochmals stark gebrannt wird. Die Festigkeit dieser Magnesitsteine soll eine bisher nicht erreichte sein (D. P. 62243).

Statistik.

1. Ein- und Ausfuhr von Alaun.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1891 die		im Jahre 1890 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Alaun (Thonerdealaun) auch gebranntem; thonsaurem Natron; Thonerde, künstlicher; Thonerdehydrat und Aluminiumpalmitat . .	1 575	150 174	2 709	137 706
„ Schwefelkies; Alaunerz; natürlicher Alaunerde etc.	2 386 439	93 931	2 107 247	82 855

2. Production in Alaun im Deutschen Reich im Jahre 1890.

Staaten und Landesteile	Zahl der Werke, welche das Product darstellen		An Mineralsalz und anderem Rohmaterial wurde zur Auflösung oder als Einwurf verbraucht in Tonnen zu 1000 kg	Die Production betrug im Laufe des Jahres 1889	
	als Hauptproduct	als Nebenproduct		Menge in Tonnen zu 1000 kg	Wert (ohne Steuer) in ℳ
a) Schwefelsaure Thonerde.					
I. Preussen	5	2	12 692·0	16 136·678	1 069 137
II. Sachsen	2	1	2 862·0	4 875·551	369 829
III. Uebrige deutsche Staaten	2	1	2 958·1	9 997·603	777 673
Zusammen Deutsches Reich	9	4	18 512·1	31 009·832	2 214 639
Im Jahre 1889	9	3	18 307·0	24 928·817	1 999 158
b) Alaun.					
I. Preussen	2	—	1 190·0	1 110·975	133 677
II. Sachsen	—	2	2 261·0	1 364·248	170 889
III. Uebrige deutsche Staaten	—	4	119·0	1 984·841	242 879
Zusammen Deutsches Reich	2	6	3 561·0	4 460·064	547 445
Im Jahre 1889	3	5	2 619·4	4 214·749	542 009

XVI. Glas.

1. Allgemeines.

Unter Benutzung des früher[1]) von Mylius angegebenen Verfahrens, it Hülfe von Jodeosin das durch Wasser aus Gläsern freigemachte Alkali lorimetrisch zu bestimmen, geben Mylius und Förster (Ber. **24**, 1482) ne genauere Methode zu gleichem Zwecke an (die auch zur Erkennung der

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **12**, 133.

Neutralität des Wassers dienen kann). Das als Indicator verwendete Jodeosin wird in wässrigem Aether gelöst, mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, aus der wässrigen Lösung durch concentrirte Natronlauge als Natronsalz gefällt, dieses aus heissem Alkohol umkrystallisirt und durch Salzsäure zersetzt. Je 20 cbcm einer ätherischen Jodeosinlösung, die im Liter 2 mg enthält, dienen als Indicator; titrit wird mit $^1/_{1000}$ Normallösungen. 1000 cbcm Wasser nahmen aus einem Kolben von gutem Glase nach 1 Tag 0·0094 mg, nach 3 Tagen 0·017 mg, nach acht Tagen 0·027 mg Alkali auf.

Dieselben Forscher haben (Z. Instr. **11,** 311) mit Hülfe dieser Methode den Einfluss des Wassers auf das zu chemischen Gerätschaften verwendete Glas untersucht und bestätigen die schon von Bunsen gemachten Angaben, dass mit zunehmendem Gebrauch der Gerätschaften die Abgabe von Alkali nachlässt. Das beste Glas entspricht der Normalformel $R^2O{\cdot}RO{\cdot}6SiO^2$; ob Kali oder Natron zugegen, ist ohne Belang.

Nach Weber und Sauer (Ber. **25,** 70) ist als besonders zu gedachten Zwecken geeignetes Glas ein solches von der Zusammensetzung 74·40 Proc. SiO^2, 0·70 Proc. Al^2O^3, 8·85 Proc. CaO, 4·40 Proc. K^2O, 11·65 Proc. Na^2O zu empfehlen. Säuren greifen nach ihren Angaben schwächer an als Wasser, Salzlösungen und Alkalien wesentlich stärker.

Nach Kohlrausch (Ber. **24,** 3561) ist die Zunahme des Leitungsvermögens von Wasser ein directes Maass für die Angreifbarkeit des Glases durch dasselbe, da dieselbe bei niedriger Temperatur nur auf der Alkaliabgabe beruht. Sobald die entstandene Alkalilösung auch Kieselsäure aufnimmt, lässt sich eine auf diese Thatsache gegründete Methode zur Bestimmung der Menge der durch Wasser gelösten Substanz nicht mehr verwerten, da dann die Proportionalität zwischen Leitungsvermögen und der Menge gelöster Glassubstanz aufhört. Eine in Betracht kommende Lösung der Kieselsäure tritt bei Temperaturen unter 20° nicht ein.

Auch Pfeiffer benutzt in gleicher Weise das Leitungsvermögen zur Bestimmung der Angreifbarkeit des Glases (Z. Instr. **12,** 26).

O. Schott bestimmte (Z. Instr. **11,** 330) die niedrigsten Temperaturen, bei welchen Thermometerglas erweicht. Bei Jenaer Norm.-Therm.-Glas mit 14 Tln. Na^2O, 7 Tln. ZnO, 7 Tln. CaO, 2 Tln. B^2O^3, 2·5 Tln. Al^2O^3, 0·20 Tln. Mn^2O^3, 67·30 Tln. SiO^2 ist der erste Beginn des Erweichens bei 400—410°, bei Borosilicat-Therm.-Glas 59^{III} mit 11 Tln. Na^2O, 5 Tln. Al^2O^3, 12 Tln. B^2O^3, 0·05 Mn^2O^3, 71·93 SiO^2 bei 430—440° zu constatiren.

2. Formgebung.

R. Weber (Sprechs. **24,** 734), das Glassandlager von Hohenbocka.

Ein für die Glasindustrie geeignetes Kalkmaterial findet sich bei Schichowitz; es hat nach Bischof folgende Zusammensetzung: 96·44 Proc. $CaCO^3$, 2·85 Proc. $MgCO^3$, 0·05 Proc. Fe^2O^3, 0·07 Proc. Al^2O^3, 0·59 Proc. Alkalien und Kieselsäure (Sprechs. **25,** 68).

Rühle empfiehlt (Sprechs. **25,** 109) die folgende Mischung für Glas

häfen: 19 Raumteile gebrannter Thon von Meissen werden mit 10 Vol.-Tln. alten Hafenstücken, 21 Vol.-Tln. rohem Meissener Thon und 8 Vol.-Tle. rohem Almeroder Thon gemischt, gebrannt und zu Erbsengrösse pulverisirt. Dann wird das Gemenge durch Zugabe von Meissner Thon plastisch gemacht, zu Ziegeln geformt, scharf gebrannt und durch ein Sieb von 49 Maschen pro Quadratcentimeter geschlagen.

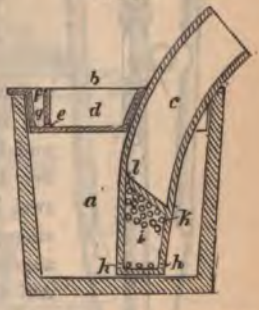
Fr. Fischer hält (Sprechs. 24, 141) das im Kryolith enthaltene Fluoraluminium für das ausschlaggebende Trübungsmittel bei der Milchglasfabrikation, für welche er folgende Sätze empfiehlt:

	I.	II.	III.
Sand	100	100	100
Flussspath	20	20	20
Feldspath	36	34	30
Soda	16	20	20
Potasche	12	8	6
Salpeter	6	5	5
Mennige	6	5	5
Kryolith	—	6	—
Thonerdehydrat	—	—	8

J. Kempner benutzt (D. P. 61777) Kieselfluoralkalien zur Erzeugung von Milchglas. Arbeitet man mit Sätzen, die Natron enthalten, so entsteht wol im Hafen Milchglas, aber schon in der ersten Stunde nach Beginn der Verarbeitung im Hafen entglast die Schmelze und wird so steif, dass man nicht weiter blasen kann. Dieser Uebelstand, zu dem sich noch ein leichtes Springen der Stücke gesellt, wird dadurch vermieden, dass das Natron ganz oder teilweise durch äquivalente Mengen Kali oder Bleioxyd ersetzt wird oder dem Glassatze etwa 5 Proc. Thonerde in Gestalt irgend einer Thonerdeverbindung oder Borsäure, eventuell eine ihrer Verbindungen zugesetzt wird.

Zur Reinigung von Glasschmelzen empfiehlt M. Epstein (D. P. 61375) eine Filterröhre mit Kugelfilter, mit welcher sich Hohlglas fortgesetzt verarbeiten lässt: Das Glas wird in dem Hafen *a* (Fig. 50) geschmolzen, dann wird die Wanne *b* aufgelegt und das Filtrirrohr *c* eingesetzt. In den Teil *d* der Wanne *b* wird nun Material eingetragen zur Erhaltung eines immer gleichen Niveaus des in *a* geschmolzenen Glases. Es schmilzt in *d*, dringt durch die Oeffnung *e* nach *f*, läutert sich da und geht durch die Oeffnung *g* nach *a*. Das geschmolzene Glas dringt durch die Oeffnungen *h* in den unteren Teil *i* der Filtrirröhre *c*, steigt durch die Thonkugeln *k*, welche leichter als Glas sind und hochsteigen, nach oben, geht dann durch die Oeffnung *l* in den oberen Teil *c*, wo es sich abkühlt und zur Verarbeitung gelangt.

Fig. 50.



Nach T. Cooper J. Thomas wird Glasgalle dadurch beseitigt, dass durch

das flüssige Glas Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Gase geblasen werden. Die Glashäfen werden geneigt aufgestellt und mit einem gasdicht ausgesetzten Deckel *d* (Fig. 51) verschlossen, der eine Oeffnung für den Durchgang des durchlöcherten Sauerstoffzuleitungsrohres *r* besitzt und mit einem gewöhnlich geschlossenen Schauloch und einem Ausströmrohr *a* versehen ist. Letzteres steht mit einem Gasometer in Verbindung. In dem Gasbehälter *s* befindet sich das Sauerstoffgas unter einem Druck von 1 bis 2 Atmosphären. Statt dieses Gasbehälters kann ein Gascompressionsapparat *q* angewendet werden, welcher den Sauerstoff aus dem Gasometer *g* in das Rohr *a* presst (D. P. 61042). Auch ein Wannenofen gewöhnlicher Construction kann mit Vorrichtungen zum Einleiten und Auffangen des entweichenden Sauerstoffs versehen werden.

Fig. 51.

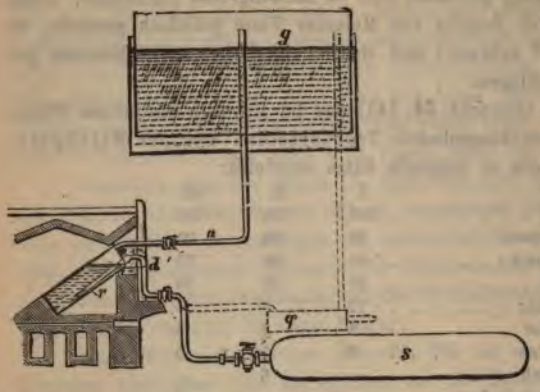
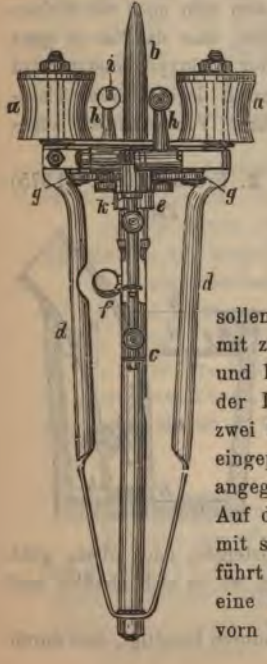


Fig. 52.



Eine von Niver (D. P. 56283) construirte Pfeife zum Blasen von doppelwandigen Ballons besteht aus zwei Röhren, von denen die eine innerhalb der anderen angeordnet und mittelst durchlochter Scheiben bezw. Mundstücke in concentrischer Lage gehalten wird.

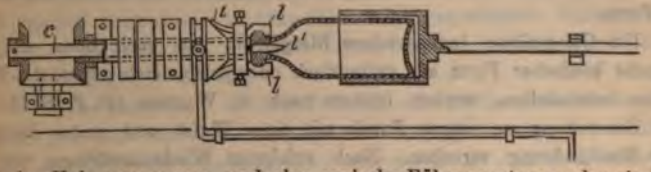
Um Flaschenmundstücke, welche mit den bekannten Bügelverschlüssen versehen werden sollen, zu formen, wendet man gewöhnlich eine Schere mit zwei Rollen an, walzt das Mundstück durch Hin- und Herdrehen derselben und benutzt zur Herstellung der Löcher für den Verschlussbügel eine zweite mit zwei Zapfen versehene Schere, die in das Mundstück eingepresst wird. Die von H. Friedrich (D. P. 56674) angegebene Schere (Fig. 52) ersetzt beide Instrumente. Auf dem Bolzen *b*, der beim Formen des Mundstückes mit seinem vorderen Ende in den Flaschenhals eingeführt wird, ist ein Schieber *c* angebracht, welcher durch eine Feder *f* zurückgehalten wird. An demselben ist vorn der Ring *e* angeordnet, welcher mit den Nasen *k*

versehen ist, und an den die Rollen *a* tragenden Scherenschenkeln sitzen die Hebel *h*, die vorn mit den Stiften *i* versehen sind. Die Federn *g* halten dieselben *k* so, dass die Stifte *i* von den Bolzen *b* entfernt sind.

Um äussere Profile an Gefässhälsen genau herzustellen, muss auf das verwendete Werkzeug immer ein gleichmässiger Druck ausgeübt werden. Eine von H. L. Phillips (D. P. 57969) angegebene Vorrichtung ermöglicht dies: — Ein Flaschenhalter, der in Hohlglashütten zur Aufnahme fertiger Flaschen dienen soll, wird von M. Müller (D. P. 61164) construirt.

F. und Ch. Leng wenden (D. P. 56261) folgende Vorrichtung zum Fertigstellen von Flaschenhälsen an: Umlaufende Pressstücke *l* (Fig. 53) bear-

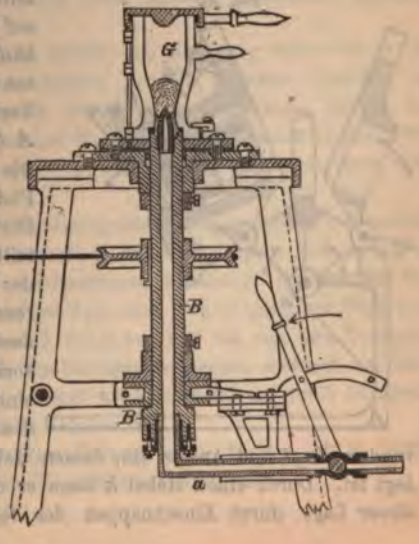
Fig. 53.



beiten den Hals von aussen und eine conische Führungsstange oder ein Dorn l^1 mit nach entgegengesetzter Richtung wie die Pressstücke umlaufender Bewegung von innen. *l* und *r* können gegen andere Formen ausgewechselt werden, auch kann *l* verstellt werden, um grössere oder kleinere Stücke zu bearbeiten.

Um in einer Operation eine Flasche mit fertigem Halse herzustellen, werden nach S. Washington (D. P. 57688) Formen mit längerem Halse, als die Flaschen erhalten sollen, angewendet. Der obere Teil des Formhalses, das Kragenstück, ist getrennt und abnehmbar und derart angeordnet, dass er mit dichtem Schluss auf der Form liegt und eine Fortsetzung des Halses derselben bildet. Es kann aus zwei oder mehr Teilen bestehen, die, wenn getrennt, zusammenzuschieben sind und mit der Form durch Federn verbunden sein können.

Fig. 54.



H. Hilde giebt (D. P. 57580) eine Einrichtung an, welche die Herstellung von Hohlglaskörpern mittelst hocherwärmter Pressluft ermöglicht, indem mittelst eines Hebels zugleich der Hahn der Luftleitung geöffnet und die Mündung des Luftrohrs auf die in die Form ragende Düse gepresst wird.

Nach dem D. P. 58961 desselben Erfinders wird das geschmolzene Glas in eine feststehende, auf-

klappbare Form *G* (Fig. 54), die unten durch eine drehbare, mit Luftzuführung *a* versehene Welle *B* abgeschlossen ist, gebracht. Durch *B* wird das Glas in der Form *G* gedreht, durch die eingelassene gepresste Luft zu einem Hohlkörper gestaltet und hierauf nach Bedarf zum Zweck der Abkühlung auf eine drehbare Kühlscheibe gebracht.

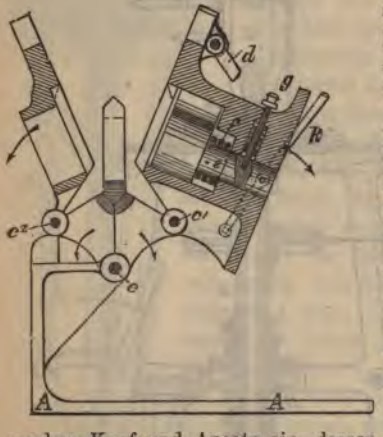
Eine von Lindner & Sohn (D. P. 61048) construirte Kastenpresse gestattet die Herstellung sehr hoher Kästen dadurch, dass der von unten in die Form zu schiebende Kern hohl ist und einen Kolben enthält, der das Glas, mit welchem der hohle Kern angefüllt wird, herausdrängt, sobald die Form sich von oben her über den Kern schiebt. Das eigene Gewicht des Glases unterstützt hierbei die Ausfüllung des Raumes zwischen Kern und Form.

Um Glasgefässe, insbesondere Biergläser, von nach oben sich verengender konischer Form aus cylindrisch oder prismatisch gepressten Werkstücken herzustellen, werden letztere nach A. Walter (D. P. 61151) bei ihrer Herstellung am oberen Rande mit einer Wulst und unter dieser mit einer Einschnürung versehen. Nach erfolgtem Wiederanwärmen wird geschwenkt, wobei sich die Wandungen ausstrecken und zugleich auf die Weite der Einschnürung zusammenziehen.

F. Gröschke gen. Grosch, Pressform zur Herstellung von Cylindern für Wetterlampen (D. P. 58078).

Um Ketten aus gepresstem Glas herzustellen, werden nach Thümler (D. P. 57968) zwei verschiedenartige Ringe, ein offener und ein geschlossener, während des Herausnehmens aus der Form zusammengefügt, wobei die Schenkel der offenen Glieder sich von selbst schliessen oder durch ein Hülfsmittel zusammengedrückt werden. Hierauf gelangen die beiden zusammenhängenden Glieder in einen vorgewärmten Kühltopf. Zur Ausübung dieses Verfahrens dient eine auf einer Platte *A* (Fig. 55) ruhende, geteilte Form. Die Form ist an einem Arme der Platte durch ein Scharnier befestigt. Die Teile der Form sind nochmals geteilt und hängen unter sich mittelst der Scharniere $c^1 c^2$ zusammen. Andererseits werden Ober- und Untertheil durch einen umlegbaren Bolzen *d* mit vorzuschraubender Mutter oder durch einen Riegel zusammengeschlossen. In den Formkasten greift ein Kolben *e* mit rundem Kopf und Ansatz ein, dessen Hals mit einer Schraubenfeder *f* umlegt ist. Durch einen Hebel *k* kann er niedergezogen werden und wird in dieser Lage durch Einschnappen des federnden Riegels *g* gehalten. Ein

Fig. 55.



zweiter Kolben, welcher an der Presse befestigt ist, greift in den Oberteil *b* der Form.

Für gekrümmte Röhren aus Glas wird nach H. Appert (D. P. 57693, Zusatz zu D. P. 53121)[1]) eine bogenförmige, aus zwei Teilen bestehende Form verwandt, welche auf einer Welle drehbar und an beiden Enden mit Metallringen zum Festhalten der eingeführten Glasmasse versehen ist. Die Form wird über den feststehenden Kern fortbewegt und auf diese Weise das Rohr gebildet.

Bei den von der Thüring'schen Glas-Instrumenten-Fabrik von Alt, Eberhardt & Jäger hergestellten Capillarglasröhren ist die Capillare excentrisch zur Achse des Glaskernes bezw. der Glasröhre so angeordnet, dass sich dieselbe dicht unter der Oberfläche des betreffenden Glaskörpers befindet, mag derselbe nun aus einer Röhre oder aus einem massiven Glaskern bestehen (D. P. 56664).

Rylands stellt (D. P. 56259) T-Stücke oder Mehrwegeverbindungsstücke dadurch her, dass die verschiedenen Glasrohrabschnitte in das Metall eingesetzt und dann die Glasabschnitte, während sie in dem Metallrohrstück in ihrer geeigneten Lage zu einander gehalten werden, durch eine Stichflamme vereinigt werden.

3. Verzierung.

Bei gewissen Arbeiten mit dem Sandstralgebläse ist es erforderlich, den benutzten Sand während des ganzen Arbeitsprocesses möglichst trocken zu halten. Um dies zu erreichen, wird bei dem Sandstralgebläse von A. Guttmann (D. P. 58967) der Dampf vom Sandstral in dem Moment, wenn letzterer das Arbeitsstück trifft, durch einen mittelst Exhaustor bewirkten Luftgegenstrom getrennt.

S. Reich & Co. wollen (D. P. 56796) die Mattirung nicht durch den Sandstral oder Aetzung oder Mattschleifen erzielen, sondern Glasfluss auf die Oberfläche des fertig gegossenen Gegenstandes einbrennen. Der zu verwendende Glasfluss wird in bekannter Weise hergestellt, muss jedoch früher schmelzen und einbrennen, ehe das Glas selbst durch Erweichen seine Form verliert.

Um mittelst Mattätze und Sandstralgebläse Zeichnungen herzustellen, bringen dieselben Erfinder nach dem D. P. 57746 das glatte Glas in ein aus Flusssäure, schwefelsaurem und kohlensaurem Ammoniak bestehendes Bad, bis sich auf der Oberfläche ein feines Matt zeigt. Die so mattirten Glasgegenstände werden mit einem Deckgrund behandelt und die von dem Deckgrund freigebliebenen Stellen mit Hülfe des Sandstrales mattirt, wodurch an diesen freien Stellen ein kräftiges Matt erzeugt wird, während die durch Deckgrund geschützten Stellen ihr zartes Matt behalten.

Silberspiegel mit bläulichem Farbton stellt Drautz (D. P. 56260) durch Zusatz eines Bleisalzes zur Versilberungsflüssigkeit her.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. *13*, 131.

F. E. Grosse gewinnt (D. P. 54091) ein in verschiedenen Färbungen durchscheinendes Glas durch stufenförmiges Aufnehmen der verschieden gefärbten Glasflüsse mit der Pfeife und inniges Zusammenwolpern.

O. Dillmann stellt vielfarbige Glasgemälde her, indem zwei verschieden gefärbte Ueberfangscheiben mit gleicher Zeichnung in der Weise geätzt und mit den geätzten Flächen auf einander gelegt werden, dass sowol die Farbe jeder Scheibe, als auch die Mischfarbe an den gewünschten Stellen zur Wirkung kommt (D. P. 57870).

Um Glas, auch Thonwaaren und Metalle, mit einem Schmelzüberzuge zu versehen, soll nach G. Gehring (D. P. 56218) ein mit Fluss versetztes Pulver von Graphit, Coks, Schlacke oder Kaolin oder einem dieser Stoffe mit Wasser oder einer mit Bleioxyden oder Bleiborat abgekochten Leinölmischung abgerieben, aufgetragen, getrocknet und eingebrannt werden. Der Grundschmelz kann dann mit beliebigen anderen Schmelzfarben verziert werden. Letztere werden mit der Leinölmischung oder dgl. angerieben und darauf auf dem Grundschmelz vor oder nach dem Einbrennen desselben aufgetragen oder eingeschmolzen. C. Friedheim.

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1891 die		im Jahre 1890 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an gemeinem Hohlglas, (Glasgeschirr etc.), grünem und anderem naturfarbigem	6 618	577 890	4 896	552 702
„ Glasmasse; Email- und Glasurmasse; Dachglas; Stangen und Röhren von Glas	5 710	12 711	7 671	13 008
„ optischem Glas, rohem	122	571	62	961
„ Hohlglas, weissem, ungemustert, ungeschliffen etc., mit Ausnahme von Spielzeug und Uhrgläsern	5 303	171 625	5 029	144 243
„ Spielzeug aus weissem Hohlglase ungemustert etc.[1])	5	3 291	2	4 699
„ Uhrgläsern aus weissem Glase nur mit abgeschliffenen Rändern[2])	8	677	20	410
„ Fenster- und Tafelglas, in seiner natürlichen Farbe, ungeschliffen, ungemustert, in einfacher Höhe und Breite zusammen: bis 120 cm	17 529	8 246	24 370	9 748
„ dto. über 120—200 cm	14 105	7 049	33 678	7 851
„ dto. über 200 cm	9 664	3 331	12 080	2 575
„ Spiegelglas, rohem, ungeschliffenem	35 361	2 265	34 320	3 825
„ Tafel- (Fenster-) und Spiegelglas aller Art, belegtem	315	34 898	175	46 567

[1]) Bei der Ausfuhr ist Spielzeug aus Glas (No. 361 und 376) zusammen unter No. 361 nachgewiesen.

[2]) Bei der Ausfuhr einschliesslich der geschliffenen etc. Uhrgläser (No. 370).

Waarengattung	im Jahre 1891 die		im Jahre 1890 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Tafel- (Fenster-) und Spiegelglas, unbelegtem, geschliffenem, polirtem etc.	6 320	33 152	7 144	30 605
„ Glasbehängen zu Kronleuchtern und Glasknöpfen, auch gefärbten; massivem weissem Glas, nicht besonders benannt	4 300	193	2 801	246
„ Uhrgläsern, geschliffen oder gepresst; ungefassten Brillen- und Lorgnon-, sowie Stereoskopengläser: aus weissem Glase[1])	94	1 424	71	1 625
„ vor- und nachstehend nicht genannten oder inbegriffenem Glase, gepresst, geschliffen, polirt, abgerieben etc.	4 952	32 831	5 180	31 818
„ Glasplättchen, Glasperlen und Glasschmelz, Glastropfen; Glaskörnern: ungefärbt oder gefärbt	7 783	4 830	5 774	3 960
„ Brillen- und Lorgnongläsern aus farbigem (auch grauem) Glase, ungefasst[2])	5	—	9	—
„ farbigem Glase, anderweit nicht genannt oder inbegriffen; bemaltem, vergoldetem etc. Glase	8 266	8 723	8 565	13 001
„ Glasflüssen, rohen, ohne Fassung; Glas- und Emailwaaren in Verbindung mit anderen Materialien; Zähnen aus Email	2 470	13 157	2 342	12 656
„ Spielzeug aus farbigem etc. Glase[1]).	6	—	8	—
„ Milch- und Alabasterglas, ungemustert, ungeschliffen etc., mit Ausnahme des unter No. 368 begriffenen	321	10 089	374	8 917
„ Glas und Glaswaaren, unvollständig declarirt	—	218	—	196

XVII. Thonwaaren.

1. Rohmaterial, Vorbereitung desselben.

H. Hecht untersuchte (Thonind. Z. **15**, 461, 503) die Thone von Briesen, Johnsdorf, Korbel-Lhotta, Gross-Oppawitz und Pamietitz. Dieselben, eingelagert zwischen Sandsteinfelsen der Kreideformation in Mähren, sind feuerfest und bilden zum Teil das Liegende von Braunkohlen.

8 Sorten Briesener Thon ergaben:

[3]) Die Ausfuhr bezieht sich auf ungefasste Brillen- und Lorgnongläser, sowie Stereoskopengläser der No. 370 und 373.

[4]) Ausfuhr in No. 370 enthalten.

	Ferdinandschacht				Antonschacht			
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO^2	44·87	45·01	46·65	43·48	45·61	46·13	47·46	45·57
TiO^2	—	—	Spur	—	—	0·16	Spur	Spur
Al^2O^3	39·67	39·71	36·92	39·43	39·31	36·24	37·58	39·02
Fe^2O^3	1·14	0·81	1·36	1·61	1·13	1·28	0·98	1·61
CaO	0·67	0·12	0·41	0·22	0·37	0·60	0·33	0·54
MgO	Spur	Spur	0·75	Spur	Spur	0·12	0·17	0·26
K^2O	0·67	0·99	0·50	0·34	0·66	0·83	0·90	0·54
SO^3	Spur	—	0·12	—	Spur	Spur	Spur	0·11
Glühverlust	12·95	13·30	13·60	15·26	13·25	14·68	13·07	12·85
Summe	100·15	99·94	100·31	100·34	100·33	100·03	100·49	100·50
In gebranntem Zustande enthalten die Thone:								
SiO^2	51·43	51·95	53·80	51·10	52·37	54·04	54·28	51·99
Al^2O^3	45·57	45·83	42·58	46·35	45·26	42·46	43·00	44·52
Rationelle Analyse ergab:								
Thon	99·07	99·20	99·61	99·53	99·67	93·72	99·36	98·91
Quarz	0·32	0·41	0·39	0·09	0·33	2·82	0·05	1·09
Feldspat	0·61	0·39		0·38		3·46	0·59	
Schmelzbarkeit verglichen mit Seeger'schen Kegeln:								
	35	> 35	34	> 35	35	34–35	35	33–34

Thone von Korbel-Lhotta (1 und 2), Oppawitz (3), Pamietitz (4).

	1	2	3	4
SiO^2	47·58	46·82	47·60	50·86
TiO^2	—	—	0·59	—
Al^2O^3	37·36	37·54	35·84	33·25
Fe^2O^3	0·76	1·17	1·67	0·72
CaO	0·44	0·57	0·10	0·21
MgO	0·40	0·21	0·39	0·72
K^2O	0·21	0·50	0·14	1·86
Glühverlust	13·62	13·79	13·06	12·44
Thonsubstanz	99·58	99·83	92·82	87·38
Quarz	0·29	—	0·68	11·88
Feldspat	0·13	0·67	0·50	0·74
Feuerfestigkeit nach Seeger	> 35	33–34	33	33

	Kohlensandstein	Thon aus dem Liegenden	Thonschiefer aus dem Hängenden
	des Braunkohlenlagers von Johnsdorf bei Briesen		
SiO^2	73·42	47·06	47·40
Al^2O^3	19·60	37·11	37·06
Fe^2O^3	0·55	0·93	1·12
CaO	—	0·18	0·40
MgO	Spur	0·22	0·28
K^2O	0·21	0·11	0·87
Glühverlust	0·66	14·48	13·40
Thonsubstanz	—	99·15	99·42
Quarz	—	0·83	0·34
Feldspat	—	0·02	0·24
Feuerfestigkeit nach Seeger	33–34	> 35	35

Wolfsberger Thon von Tripst in Böhmen hat nach H. Seeger folgende Zusammensetzung (Thonind. Z. 15, 22):

		Thonsubstanz
SiO^2	49·42	44·22
TiO^2	0·63	—
Al^2O^3	35·83	39·22
Fe^2O^3	1·30	1·49
CaO	—	—
MgO	0·55	0·66
K^2O	1·11	1·21
H^2O	11·46	12·53
	100·36	

Derselbe untersuchte (Thonind. Z. **15**, 359) Steingutthon aus den Römerschächten bei Löthain von folgender Zusammensetzung:

SiO^2	79·58	MgO	0·32
Al^2O^3	13·51	K^2O	0·43
Fe^2O^3	0·56	H^2O und Organisch	5·40
CaO	—		

Rationelle Analyse: Thonsubstanz 35·40, Feldspat 1·76, Quarz 62·84.

Ferner (Thonind. Z. **15**, 735) Kachelthon von Mühlenbeck bei Berlin:

	Gelbe Schicht	untere graue Schicht		Gelbe Schicht	untere graue Schicht
SiO^2	42·31	41·03	Alkali	1·66	1·64
Al^2O^3	9·91	10·09	CO^2	15·71	16·81
Fe^2O^3	4·88	4·20	H^2O und Organ. Subst.	3·52	3·10
CaO	19·95	20·99			
MgO	1·86	2·14			

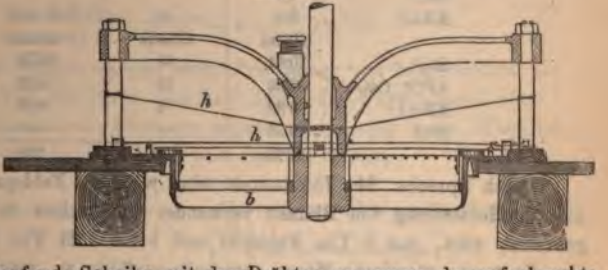
Farbenthon von Meissen ist nach Heinecke (Sprechs. 1891, 144) folgendermaassen zusammengesetzt: Thonsubstanz 72·39 Proc., Quarz 17·48 Proc., Feldspath 10·13 Proc. Chem. Analyse: 55·80 SiO^2, 0·10 TiO^2, 19·71 Al^2O^3, 10·27 Fe^2O^3, 0·48 CaO, 2·17 MgO, 6·81 Alkalien, 4·40 Glühverlust.

Die Dichtigkeit der reinen Kaoline und feuerfesten Thone und ihre Beziehungen zur Plasticität bespricht H. Hecht (Thonind. Z. **15**, 293): Die Dichtigkeit der aus reiner Thonsubstanz bestehenden Materialien ist ein Maassstab für die Plasticität.

Nach Seger (Thonind. Z. **15**, 273) beeinflusst das Eisenoxyd nicht allein seiner Menge nach die Färbung des Thons, sondern letztere hängt auch ab von der Constitution desselben, der Stärke des Brandes, der Art der Verteilung des Färbemittels und der Feuergase.

Um Thon zu zerkleinern und zu reinigen, wendet A. Kuhnert (D. P. 58787) eine Vorrichtung an, bei welcher über eine waagerecht umlaufende Gitterscheibe *b* feststehende Drähte *h* gespannt sind, so dass die umlaufende Scheibe mit den Drähten zusammen das aufgebrachte Material zerkleinernd bearbeitet und grössere Steine selbstthätig ausliest.

Fig. 56.



Als Ersatz von plastischem Thon verwendet M. Neuerburg (D. P. 56572) Abfälle vom Dachschieferbergbau, die pulverisirt, durch Mischapparate gut durchgemischt und dann mit überhitztem Dampf oder überhitztem Wasser behandelt werden.

2. Porcellan, Steingut, Fayence, Töpfergeschirr.

a) Allgemeines, Massen. Nach Hecht (Thonind. Z. **15,** 636) fällt die Erfindung des Porcellans durch die Chinesen mit Sicherheit in das Jahr 600 p. Chr. n. — Seladonporcellan aus der Zeit 960—1278 hatte folgende Zusammensetzung:

	Scherben	Glasur (seladongrün durch Eisen)
SiO^2	69·51	64·98
Al^2O^3	22·72	14·33
Fe^2O^3	1·84	1·39
CaO	0·27	10·09
MgO	0·36	1·55
K^2O	4·79	5·61
Na^2O	0·87	0·81
MnO	—	Spur
TiO^2	—	1·39

Die Zusammensetzung der Glasur entspricht derjenigen der neueren chinesischen und japanischen Porcellanglasuren

$$\left.\begin{matrix}0{\cdot}26\ K^2O \\ 0{\cdot}74\ CaO\end{matrix}\right\} 0{\cdot}52\ Al^2O^3 + 3{\cdot}82\ SiO^2$$

In der Chem. Z. **16,** 259 wird darauf hingewiesen, dass dieses Verhältnis fast genau der leichtschmelzbarsten aus Feldspat, Marmor, Kaolin und Quarz bezw. Sand herstellbaren, von Seger angegebenen Glasurmischung von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}0{\cdot}2—0{\cdot}3\ K^2O \\ 0{\cdot}8—0{\cdot}7\ CaO\end{matrix}\right\} 0{\cdot}5\ Al^2O^3 + 4\ SiO^2$ entspricht.

Lauth verglich (Thonind. Z. 1891, 405) neus Sèvres-Porcellan mit dem alten und chinesischer Waare:

	Altes Porc.	Chin. Porc.	Neues Porc.
SiO^2	58·0	70	64·3 oder 71
Al^2O^3	34·5	25	28·92 oder 23
CaO	4·5	—	— —
KNaO	3·0	5	7·05 oder 6
	Glasur	Glasur	Glasur
SiO^2	70·64	68	66·56
Al^2O^3, CaO	17·60	12	14·23
KNaO	9·39	6	3·59
H^2O	0·34	—	—
	99·28	100	100

Nach Sprechs. **24,** 738 besteht eine weichere Feldspatporcellan-Masse, die zur Herstellung von Blumen verwendet und schon in der Muffel gar gebrannt wird, aus 3 Tln. Feldspat und 1 bis 1·25 Tln. Zettlitzer Kaolin. Um die wenig plastische Masse verarbeitungsfähig zu machen, knetet man mit Gummi oder Syrup ein. — 28 Tle. Magnesit, 9 Tle. fetter Thon, 7 Tle. Feldspat, 28 Tle. Quarz und 28 Tle. Porcellanscherben geben ein bei sehr niedriger Temperatur garbrennendes, durchscheinend gelbliches Porcellan, welches ein Thonerde-Magnesiasilicat darstellt.

Die aus Porcellan hergestellten Futtersteine für Trommelmühlen müssen nach Sprechs. **24,** 918 aus stark thonerdehaltiger, mit Steingutthon versetzter Masse gewonnen werden. Man verwendet z. B. 45—48 Tle. ge-

schlämmten Kaolin, 35—37 Tle. fetten Steingutthon und 15—18 Tle. Feldspat.

H. Seger giebt (Sprechs. **24**, 627) näheren Aufschluss über das sog. Seger-Porcellan, das von der Berliner Manufactur nach japanischem Muster gewonnene Weichporcellan.

Es werden folgende Massenmischungen angegeben:

	Thonsubstanz	Quarz		A.	B.	C.	D.	E.
Kaolin von Zettlitz mit . . .	95	5	:	13	—	13	13	—
„ „ Sennewitz mit .	65	35	:	—	19·2	—	—	—
Thon von Ebernhahn mit . .	77	23	:	16·5	16·5	—	—	—
„ „ Grossalmerode mit .	91	9	:	—	—	14	—	—
„ „ Löthain mit . . .	83·4	16·6	:	—	—	—	15	30
Quarz	—	—		41·5	43·3	43	45	45
Feldspat	—	—		30	30	30	27	25

Die Glasur entspricht der Formel:

$$1 \left\{ \begin{matrix} R^2O \\ RO \end{matrix} \right. + 0{\cdot}5\ Al^2O^3 + (4 \text{ bis } 5)\ SiO^2.$$

b) Glasur und Verzierung. Glasur für das Seger'sche Porcellan wird hergestellt durch Zusammenmahlen von 19·5 Tln. Marmor, 33·7 Tln. Feldspat, 30·7 Tln. Quarz, 16·1 Tln. Zettlitzer Kaolin. Farbige Glasuren werden, um den Schmelzpunkt gleichmässig zu erhalten, so hergestellt, dass die Monoxyde unter Fortlassung einer äquivalenten Menge Kalk, die Sesquioxyde unter Fortfall einer solchen von Thonerde eingeführt werden; 0·5 bis 10 Proc. der Oxyde gelangen zur Verwendung.

Das Brennen erfolgt in oxydirender Atmosphäre mit Holz, die Malerei auf dem verglühten Scherben unter der Glasur nach Art der Steingutmalerei, die Decoration über der Glasur durch Emails. Hierzu werden bleifreie Gläser von der Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix} 0{\cdot}5\ Na^2O \\ 0{\cdot}5\ BaO \end{matrix}\right\} 0{\cdot}3\ Al^2O^3 + 4\ SiO^2,\ 2\ B^2O^3$$

verwendet. Farbige Emails werden unter Einführung von Metalloxyden hergestellt, wobei ein Teil des Na^2O und BaO durch das Oxyd ersetzt wird.

Folgende chinesischrote Glasuren eignen sich nach Seger (Thonind. **15**, 853) am besten zur Decoration von Seger-Porcellan:

	Dunkelrote Glasur	
Weisse Porcellanglasur	75	entsprechend Normalkegel 4
Kupferoxyd	0·15	im Reductionsfeuer gefrittet, dann gemahlen.
Zinnoxyd	1	
Eisenoxyd	0·50	
Barytglasur $\left.\begin{matrix} 0{\cdot}5\ Na^2O \\ 0{\cdot}5\ BaO \end{matrix}\right\}$ 2·5 SiO^2 . . .	23·35	

	Hellrot	blau irisirend	
Weisse Porcellanglasur . .	70·00	70	entsprechend Normalkegel 4
Zettlitzer Kaolin	5	5	Im Reductionsfeuer zusammengefrittet, dann gemahlen.
Kupferoxyd	0·5—1·00	1	
Zinnoxyd	2·00	2	
Eisenoxyd	—	1	
Barytglasur	22	21	

Zum Blauirisiren empfiehlt sich ein nochmaliger Ueberzug einer dünnen Schicht Barytglasur und Brennen im Gutfeuer.

Derselbe bespricht (Thonind. Z. **15**, 831) die Veränderungen, welche die Porcellanglasuren beim Brennen erleiden. Beim Seger-Porcellan wird wie folgt gearbeitet: Pultfeuerung mit Holz. Von beginnender Rotglut bis Goldschmelzhitze höchstens bis zum Schmelzpunkt von Kegel 1 an der Feuereinströmung starkes Rauchen. Die noch nicht gefritteten Glasuren schmelzen bei Kegel IV, oxydiren sich in dem jetzt oxydirenden Feuer mit 4—6 Proc. Sauerstoffüberschuss. Später braucht eine rauchige Flamme beim Garbrennen bei Kegel 9 nicht mehr ängstlich gemieden werden.

Lauth und Dutailly halten nach Thonind. Z. **16**, 110 Glasuren, in denen das Verhältnis des Sauerstoffs der Kieselsäure zum Gesamtsauerstoff der Basen sich zwischen 3 und 5·5 hält, für Porcellanglasuren verwendbar.

H. Hecht wendet (Thonind. Z. **15**, 694) zur Herstellung von mit Gold gefärbten Steingutglasuren, um eine recht gleichmässige Verteilung des Goldes zu erreichen, Reduction des Goldes innerhalb des Glasurbreis durch Traubenzucker in alkalischer Lösung an.

Als geeignete Glasurmischung für Blau unter der Glasur auf Hartporcellan empfiehlt Ch. Lauth die folgenden Mischungen (Sprechs. **24**, 121):

	Kieselsäure	Thonerde	Alkalien	Kalk
1)	75·20	12·26	7·49	5·05
2)	75·09	12·24	8·36	4·32

Seger berichtet (Thonind. Z. **15**, 891) über die Zusammensetzung der Unterglasurfarben für Weichporcellan. Die Farben werden mit Dickö und Terpentin oder mit Glycerin auf dem verglühten Scherben aufgetragen. Nach dem Auflegen der Malerei wird vor dem Glasiren nochmals mit farbloser Glasur ausgeglüht.

Blaue Farben.

Helles Blau . . . 40·6 Tle. ZnO, 19 Tle. Kobaltphosphat, 103 Tle. geglühte Thonerde
Türkischblau . . . 71 „ „ 17·2 „ „ 103 „ „ „
Schwarzblau . . . gleiche Teile Kobalt- und Nickeloxydul
Dunkles Blaugrün 76·2 Tle. Cr^2O^3, 165·6 Tle. Kobaltoxyd, 154·5 „ „ „
Helles Blaugrün a) 40·6 ZnO, 56·4 Kobaltchromat, 103 Thonerde
b) 71 „ 14 „ 51·5 „

Grüne Farben.

Olivgrün . . . . . Nickeloxyd
Dunkles Grün . . . . . 149·6 Nickeloxyd, 76·2 Chromoxyd
Chromgrün . . . . . Chromoxyd.

Rote Farben.

Pinkpräparate oder Goldpurpurfarbe.

Schwarze und graue Farben.

Schwarz . . Chromeisenstein oder Mischung von 40 Tln. Fe^2O^3 und 76·2 Cr^2O^3 im reducirenden Feuer geglüht.
Schwarzbraun . . . . . 80 Tle. Fe^2O^3, und 76·2 Cr^2O^3
Schwarzblau . . . . . 80 „ „ „ 76·2 „ „ 20 Kobaltoxyd
Grau . . . Verdünnen mit Porcellanmasse oder 5 Gew. Tl. Iridiumoxyd und 95 Gew. Tle. Porcellanmasse.

Braune Farben.

	Eisenoxyd	Chromoxyd	Thonerde	Zinkoxyd
Dunkelbraun . . .	80	76·2	206	—
Rotbraun	80	76·2	—	194
Hellrotbraun . . .	80	76·2	51·5	241
Gelbrotbraun . . .	80	76·2	103	324

Gelb . . . . . 144 Uranoxyd, 150 Marmor oder 40 gebr. Rutil, 40·6 Zinkoxyd.

Zur Unterglasurmalerei eignet sich nach Seger (Thonind. Z. **15,** 908) die folgende bei reducirendem Feuer mit Kupferoxyd eingeschmolzene Fritte: 7·5 Kupferoxyd, 10 Zinnoxyd, 82·5 Barytglasur.

Nach Wagner's Mitteilungen macht Seger (Thonind. Z. **16,** 19) folgende Angaben über Zusammensetzung japanischer Porcellanfarben:

	Rot von Kagosima.	Rot von Arita.	Glaspulver von Arita.	Grün von Arita	Blau von Arita.
Kieselsäure .	28·90	38·95	47·25	37·76	34·84
Bleioxyd . .	47·00	39·29	45·07	46·81	45·92
Thonerde . .	1·21	1·36	1·18	0·76	1·22
Eisenoxyd . .	11·16	19·23			
Kali	3·38	4·03	5·65	4·77	5·58
Natron . . .	1·77		0·13	0·62	0·30
Glühverlust .	6·52	6·88	0·72	4·77	9·27
Kobaltoxydul	—	—	—	—	2·79
Kupferoxyd .	—	—	—	4·27	—

Nach Sprechs. **24,** 569 lassen sich folgende Farbsätze nach Art des Pink mit Titansäure darstellen:

Reine TiO^2	Marmor	Quarz	Calc. Borax	$K^2Cr^2O^7$
50	25	18	4	3 gelblich rotbraun
64	32	—	—	5 rotviolet.

G. Steinbrecht, das Rot unter der Glasur auf Steingut (Sprechs. **24,** 123). Der Aufsatz enthält Recepte zur Herstellung roter Unterglasurfarben.

Braune Emailfarben für Steingut bestehen nach Sprechs. **24,** 821 aus einem bis zum Sintern gefritteten Farbkörper und einem Fluss aus 12 Tln. Pb^3O^4, 3 Tln. Flint und 1 Tl. calc. Borax:

Farbkörper für	Lichtbraun	Sepia		Dunkelbraun	Kastanienbraun
Calc. Eisenvitriol . .	6	1	2	4	2
ZnO	4	2	6	4	—
Mn^3O^4	—	1	2	—	—
$CoSO^4$	—	—	—	1	—
KNO^3	10	5	10	10	—

In Sprechs. **25,** 85 werden Wolframsäure und Vanadinsäure als Zusätze zu gelben Farbsätzen empfohlen.

Nach Petrik (Thonind. Z. **15,** 101) ist Zinnoxyd bei der Erzeugung des Pinks indifferent.

Um Platten mit flüssigem Email zu überziehen, hat H. Claus eine Vorrichtung im D. P. 61070 angegeben.

Bei dem von E. Dalphin angegebenen Verfahren zur Herstellung von Schmelzmalerei mit metallischen Umrissen auf Emailgrund wird auf eine Grundplatte *A* (Fig. 57) eine *Emailschicht B* aufgetragen und festgebrannt. Auf

diese wird, während sie noch weich ist, eine Metallfolie *C* gelegt, und in diese das Muster vertieft eingedrückt. Dann wird in die vertieften Stellen des Musters der Schmelz *D* eingegossen, worauf die vorstehenden Flächen der Metallfolie *C* und des Schmelzes *D* abgeschliffen werden. Endlich wird die ganze Schmelzmalerei polirt, so dass der Schmelz *D* in einem Bett von Metallfolie auf der Emailschicht *B* sich befindet (D. P. 57705).

Fig. 57.

Die Ilmenauer Porcellanfabrik verfährt (D. P. 57644) zur Herstellung matter Verzierungen auf Thonwaaren in einem Brande wie folgt: Auf die durch Firniss geschützte Glasur wird an denjenigen Stellen, an welchen ein Muster in matter Decoration erscheinen soll, ein Auftrag mit dem Pinsel oder der Schablone gemacht, welcher aus einer fein geriebenen Masse von etwa 57 Proc. Thon und 43 Proc. Kieselgehalt besteht. Diese Stoffe werden sehr fein in Wasser auf der Palette gerieben und mit ein wenig Gummi versetzt. Darauf trägt man die zur Vervollständigung dienenden Verzierungen auf mit einem Gemenge von 73 Proc. Kiesel, 19 Proc. Thon, 6 Proc. Kali, 2 Proc. Kalk für Hochreliefs und 76 Proc. Kiesel, 12 Proc. Thon, 4 Proc. Kali, 8 Proc. Kalk für Basreliefs und brennt nun die Aufträge im Porcellanbrand ein, wobei ein Scherben resultirt mit matten Stellen, auf denen sich glänzende Reliefs befinden. Es wird auf diese Flächen Glanzgold, Glanzsilber u. dgl. aufgetragen und der Scherben in gewöhnlichem Muffelfeuer gebrannt.

Nach Forcher von Ainbach (D. P. 58269) werden, um vielfarbige Verzierungen auf Steinflächen herzustellen, gefärbte Metallcemente auf die gerauhten oder gravirten und angefeuchteten Flächen nach einander angesetzt und festgedrückt, dann erhärten gelassen und nach Verlangen geschliffen, oder es werden die Verzierungen zur Belebung der Farben mit Einlassmitteln (Wachspolitur, Mohnöl) getränkt.

Eine von N. Wiederer & Co. (D. P. 56280) construirte Facettenschleifmaschine für unrunde Platten arbeitet in der Weise, dass das umlaufende Arbeitsstück auf einem pendelnden Gestell angeordnet und zur Anlage an die Seitenfläche eines Schleifsteines gebracht wird, wodurch dasselbe behufs Erzeugung eines gleichmässigen Schliffes dem nach Maassgabe des Plattenumrisses verschiedenen Druck nachzugeben vermag.

Bei der Trockenschleifmaschine für gebrannte Ofenkacheln von L. Dechert (D. P. 56237) sind zur Sicherung der Drehung die Kacheln an Spindeln mit Riemscheibenantrieb befestigt, die, mit leicht ein- und ausrückbaren Kuppelungen versehen, von der Antriebswelle der Schleifscheibe ihre Drehung mittelst eines über die Riemscheiben laufenden endlosen Riemens erhalten und einer veränderlichen Gewichtshebelbelastung unterworfen sind.

D. Chapman giebt (D. P. 58940) eine Vorrichtung zum Giessen von Gegenständen aus Thon, Porcellan u. dergl. an.

Zur Herstellung von Gewindelöchern in Gegenständen von Porcellan,

Steingut oder Thon hat G. Schönau im D. P. 56937 eine Einrichtung beschrieben.

Röhr & Sohn (D. P. 61267), Form zur Herstellung von Schmelztiegeln und ähnlichen Gegenständen.

J. Salomon (D. P. 61416), Verfahren zur Herstellung von keramischen Oefen aus einem Stück.

3. Ziegel.

Cramer hat (Thonind. Z. **16**, 155) durch Ersatz äquivalenter Mengen Kieselsäure durch Borsäure in dem leichtschmelzbarsten Kegel von Seger $\left.\begin{matrix}0{\cdot}3\ KNaO\\0{\cdot}7\ CaO\end{matrix}\right\}\begin{matrix}0{\cdot}3\ Al^2O^3\\0{\cdot}2\ Fe^2O^3\end{matrix} + 4\ SiO^2$ zehn Kegel hergestellt, die in Intervallen von etwa 19° C. zwischen Silberschmelzpunkt und Normalkegel 1 von Seger schmelzen. Die Borsäure ist durch einen borsäurehaltigen Glasfluss eingeführt:

Leichtschmelzbarster Kegel 1 von Seger

$$\left.\begin{matrix}0{\cdot}3\ KNaO\\0{\cdot}7\ CaO\end{matrix}\right\}\begin{matrix}0{\cdot}3\ Al^2O^3\\0{\cdot}2\ Fe^2O^3\end{matrix} + 4\ SiO^2 \quad \text{entspricht } 1150^\circ\ C.,$$

Kegel 01 von Cramer

$$\left.\begin{matrix}0{\cdot}3\ KNaO\\0{\cdot}7\ CaO\end{matrix}\right\}\begin{matrix}0{\cdot}3\ Al^2O^3\\0{\cdot}2\ Fe^2O^3\end{matrix} + \begin{matrix}3{\cdot}95\ SiO^2\\0{\cdot}05\ B^2O^3\end{matrix} \quad \text{„} \quad 1131^\circ\ C.,$$

Kegel 02 von Cramer

$$\left.\begin{matrix}0{\cdot}3\ KNaO\\0{\cdot}7\ CaO\end{matrix}\right\}\begin{matrix}0{\cdot}3\ Al^2O^3\\0{\cdot}2\ Fe^2O^3\end{matrix} + \begin{matrix}3{\cdot}90\ SiO^2\\0{\cdot}10\ B^2O^3\end{matrix} \quad \text{„} \quad 1112^\circ\ C.,$$

Kegel 03 von Cramer

$$\left.\begin{matrix}0{\cdot}3\ KNaO\\0{\cdot}7\ CaO\end{matrix}\right\}\begin{matrix}0{\cdot}3\ Al^2O^3\\0{\cdot}2\ Fe^2O^3\end{matrix} + \begin{matrix}3{\cdot}85\ SiO^2\\0{\cdot}15\ B^2O^3\end{matrix} \quad \text{„} \quad 1093^\circ\ C.,$$

$$\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots$$

Kegel 010 von Cramer

$$\left.\begin{matrix}0{\cdot}3\ KNaO\\0{\cdot}7\ CaO\end{matrix}\right\}\begin{matrix}0{\cdot}3\ Al^2O^3\\0{\cdot}2\ Fe^2O^3\end{matrix} + \begin{matrix}3{\cdot}50\ SiO^2\\0{\cdot}50\ B^2O^3\end{matrix} \quad \text{„} \quad 960^\circ\ C.$$

M. Gary theilt (Thonind. Z. **15**, 501) die an der Kgl. Versuchsanstalt zu Berlin zur Prüfung der Ziegelsteine üblichen Methoden mit.

Fig. 58.

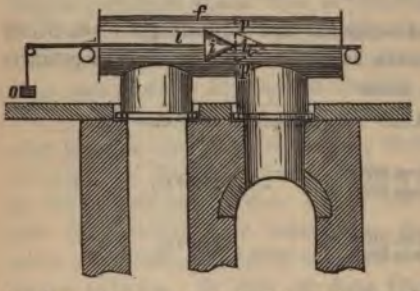
Ein von O. Erfurth (D. P. 57686) angegebener Apparat zur Ermittelung des Feuchtigkeitsgehalts in den unter Feuer stehenden Brennkammern von Ziegelbrennöfen besteht (Fig. 58) aus einem Rohr, dessen in die Brennkammer zu bringendes Ende mit einer grossen Zahl Oeffnungen *b* versehen ist, während das ausserhalb befindliche Ende offen und mit der Abschlussglocke *E* versehen ist. Beim Einbringen des Apparates in die Brennkammer wird die kalte Luft von aussen in letztere eingesaugt. Infolge dessen schlägt sich innerhalb der Brennkammer Feuchtigkeit an der äusseren gekühlten Wandfläche des Apparates nieder, was beim Herausziehen desselben erkennbar ist.

F. Kawalewski (D. P. 55801), Aufgabevorrichtung von Brennstoff an Schachtöfen.

Seidel beschreibt einen Ofen zum Brennen von glasirten Thonwaaren (D. P. 57867). Die Feuergase umspülen den Brennraum allseitig. Unterhalb des unteren Feuercanals befindet sich noch ein Luftcanal, der erwärmte Luft zu dem Rost führt, auf welchem ein Kohlenfeuer brennt. Die aus den Glasuren etc. entwickelten Dämpfe gelangen durch einen Spalt in der Wand des Brennraums in den Canal, der die Feuergase zur Esse führt. Am Schluss des Brennens kann durch den muffelartigen Brennraum eine oxydirende Flamme geleitet werden, ohne dass die Heizung desselben von aussen unterbrochen wird.

G. Müller bewirkt an Ringöfen (D. P. 56169) dadurch eine selbstthätige Zugregelung in dem Rauchrohre *f* (Fig. 59), welches die von der Sohle der Kammern nach der Decke des Ofens führenden Füchse mit dem Rauchcanal verbindet, dass in demselben ein durch ein Gewicht *o* in normaler Lage gehaltener beweglicher Trichter *t*, sowie ein Ring *p*, zwischen welchen die Rauchgase hindurchgehen, angebracht ist. Diese verändern selbst den Durchgangsquerschnitt, so lange der Zug stärker oder schwächer als das Gewicht *o* ist.

Fig. 59.



Gr. Appiani, Brennofen mit Vergasungseinrichtung für das Brennmaterial (D. P. 56172).

Nach J. Winkler (D. P. 57967) werden zur Erzeugung von Fehlbodenfüllung Glühschlote in Ringöfen schräg eingebaut. In diese wird der gesiebte Thon hineingeworfen und dort der Glühhitze ausgesetzt.

P. Holzmann beschreibt (D. P. 58023) eine Trockenvorrichtung an Ringöfen. Die unterhalb der Ofensohle eintretende Luft wird durch Zungenmauern zwischen den Kammerreihen nach oben geleitet, streicht am Boden, Wänden und Decke der Kammern hin und gelangt von hier nach den in gleicher Höhe mit der Ofensohle angeordneten Trockenkammern, welche durch bewegliche senkrechte Wände in Abteilungen zerfallen. Letztere sind mit je einem Luftzuführungs- und Luftabführungscanale mit Regulirungsklappe versehen. Vor dem Eintritt in die Canäle kann die Trockenluft noch mit äusserer Luft vermischt werden.

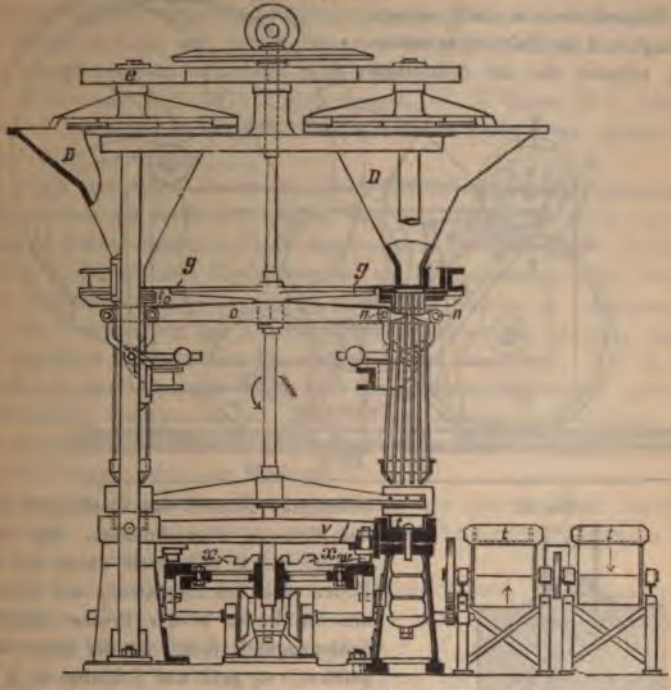
Um eine Handziegelpresse stets mit denselben Mengen von Pressgut zu beschicken, haben Heylandt, Ungnade und Hedrich (D. P. 57999) eine Einrichtung construirt.

Eine Doppelpresse mit beweglichen Formböden zur Herstellung von Platten wird von M. Heinze (D. P. 57845) angegeben.

Diesler, Maring und Hubalek, Schlagstempelpresse für Formsteine (D. P. 58780).

A. Sterlick construirt (D. P. 61300) folgende Ziegelschlagmaschine: Die unter dem Trichter D rotirenden Messer g schneiden von dem auf den Fingern n ruhenden Material einen Klumpen ab, welcher nach Oeffnen der

Fig. 60.



Finger mittelst der Steuerstangen o in die Formkästen t fällt und in diesen mit Hülfe des Höckerrades x, des Rahmens v und der Bolzen w zu einem dichten Ziegel geformt wird. Ein Abstreicher entfernt hierbei das überschüssige Material. Durch eine besondere Einrichtung kann die Fallhöhe des abgeschnittenen Materialklumpens geändert werden.

Eine Ziegelpresse mit rotirendem Formtisch wird von R. Knickerbocker (D. P. 56914) angegeben. Bei derselben erhalten sowol die unteren als auch die oberen Kolben durch je einen Schubrand eine auf- und niedergehende Bewegung.

Zur Herstellung von Verblendsteinen hat F. H. Croy (D. P. 56917) eine Einrichtung angegeben.

W. H. Bongartz construirte (D. P. 56106) eine fahrbare Ziegelpresse, bei welcher sich mit dem aus dem Mundstück f tretenden Strang das innere Mundstück i so lange abwärts bewegt, bis dasselbe durch den Winkelhebel l und einen der Anschläge x an der Scheibe k gehoben wird. Hierdurch wird das vordere Ende des Stranges gezwungen, aus dem Mundstück i heraus-

zutreten, und zwar mehr oder weniger weit, je nachdem man die radial verschiebbaren Anschläge x mehr oder weniger weit nach aussen eingestellt hat. Sobald i seine höchste Stellung erreicht hat, wird die Rolle des Winkelhebels o nach aussen gedrängt und der Rahmen m veranlasst, mittelst des an demselben

Fig. 61.

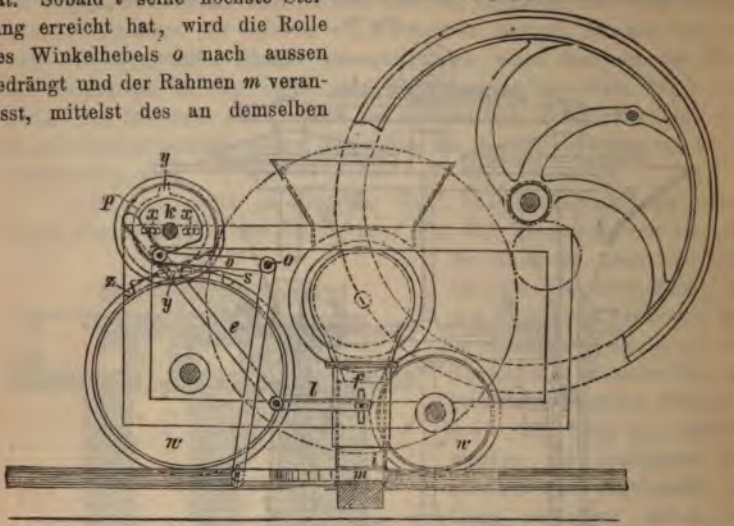
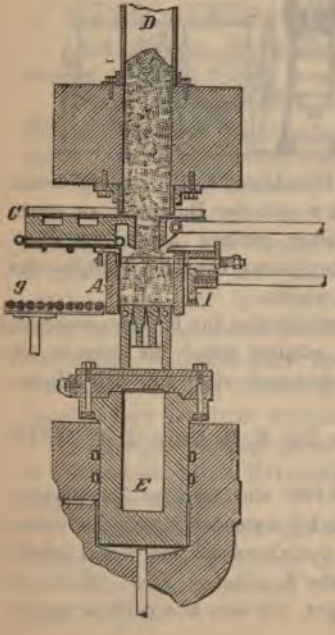


Fig. 62.



befestigten Drahtes das vorstehende Ende des Stranges abzuschneiden. Das abgetrennte Stück fällt nach unten auf den Boden des Trockenplatzes, auf welchem ein die Räder w der Presse stützendes Schienengeleis ruht. Ist der Schnitt ausgeführt, so geht der Schieber m in die Anfangslage zurück, und einer der Zähne y der Scheibe p greift in eine der Lücken z des Rades s ein; dadurch wird das letztere gedreht und die Presse um die Entfernung zweier Lücken s verschoben. Diese Entfernung muss etwas grösser sein als die Breite eines Ziegels, damit zwischen beiden der zum Trocknen erforderliche Raum bleibt.

Bei einer von C. Czerny angegebenen hydraulischen Trockenpresse zur Erzeugung von Formsteinen (D. P. 55951) ist folgende Einrichtung getroffen: Sobald die Füllvorrichtung C so weit verschoben ist, dass die Masse aus der Oeffnung D in den Formkasten A fallen kann, erfolgt

der Rückgang derselben und das Andrücken des Formkastens *A* an die Pressplatte. Durch das Oeffnen von Ventilen wird dann zunächst das Heben des Druckkolbens *E*, darauf das Pressen der Masse bewirkt. Nach dem Pressen wird durch Excenter der Formkasten zum rascheren Abwärtsbewegen als der zurückgehende Druckkolben gezwungen, dadurch der gepresste und vollendete Stein aus dem Formkasten herausgedrückt und durch den Abschieber *I* auf den Rollentisch *g* befördert.

E. Stauber (D. P. 59713), Briketpresse. — H. Gräfe (D. P. 58028), Verfahren und Apparat zur Massenfabrikation von Dachsteinen; Zusatz zum D. P. 51577.[1])

Durch eine von O Hentschel (D. P. 60999) angegebene Neuerung an Röhrenpressen soll verhindert werden, dass der Thonstrang durch die zum Halten des Kernes dienenden Stege und Querarme getrennt wird. — R. Trenk giebt (D. P. 58128) eine Einrichtung an, um bei Schneckenpressen die Reibung der Schneckenflügel an dem zu pressenden Material zu vermindern.

Zur Verhinderung des Zusammenbackens zweier über einander liegender, gemeinsam ausgepresster Thonstränge ordnet Schmidheiny (D. P. 61001) zwischen je zwei Strängen einen mit pulverisirten Materialien gefüllten durchlöcherten Hohlcylinder an. Während des Austretens der Stränge aus dem Mundstück rotirt derselbe und bedeckt den unter ihm befindlichen Strang mit einer feinen Schicht des Materials.

Auch die Emmericher Maschinen-Fabrik und Eisengiesserei van Gülpen, Lensing und von Gimborn hat eine Vorrichtung zum Besanden des Thonstranges construirt (D. P. 59678).

Wildsteiner Thon- & Chamotte-Waaren-Fabrik, Engelhardt Graf Wolkenstein, Vorrichtung an Ziegelpressen zum Ueberziehen des Thonstranges mit Thon- oder Porcellanmasse (D. P. 61196).

F. Bossardt, Vorrichtung zum Entfernen des Grates an gepressten Formsteinen (D. P. 58120).

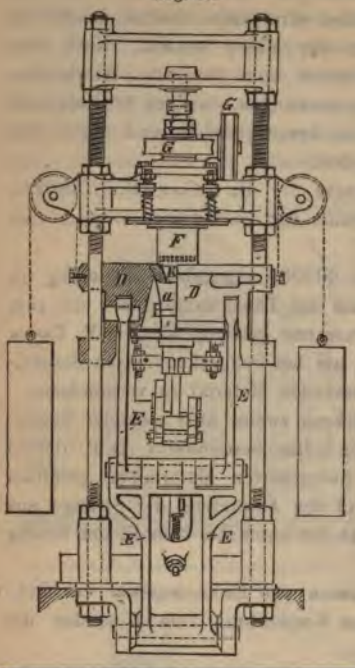
Ziegelabschneider werden angegeben von G. Dietrich (D. P. 61405); A. Kühnert & Co. (D. P. 56504); G. Welger (D. P. 55969; Zusatz zum D. P. 53948[1]) und G. Gutsmuths (D. P. 53738).

Um Kacheln oder ähnliche Gegenstände zu formen, hat E. Fröhlich im D. P. 58592 eine Einrichtung beschrieben.

W. West giebt im D. P. 61041 eine Formmaschine an (Fig. 63). Der Rahmen derselben trägt die obere Form *F*, welche aus einem das Innere des zu erzeugenden Hohlkörpers bildenden Kerne *K* besteht und von einer Hülse umgeben ist, die den Rand besagten Hohlkörpers bildet. In den Rahmen *D* ist eine Form *a* eingefügt, welche zur Bildung der äusseren Form des herzustellenden Hohlkörpers, beispielsweise eines Blumentopfes, dient. Wird die Maschine in Gang gesetzt, so bewirkt das Getriebe *G* eine Drehung des Formstückes *K*. Zugleich wird durch die Drehung eines mit dem Getriebe

[1]) Techn. chem. Jahrb. 13, 141.

Fig. 63.



G zwangläufig verbundenen Kurbelrades der Kniehebel *E* gestreckt und damit der Rahmen *D* mit der Form *a* gehoben und letztere gegen die obere Form angedrückt. Bei der Weiterbewegung des Getriebes fängt der Rahmen an, sich nach abwärts zu bewegen und den geformten Gegenstand von dem Kern der oberen Form abzuziehen. Weitere Einrichtungen an der Maschine bewirken die Zuführung des Thons zur Form *a*, das Loslösen des geformten Gegenstandes von der Form *a* und die Entfernung des geformten Gegenstandes.

Um Formstücke aus Beton und überhaupt nicht knetbaren Stoffen herzustellen, benutzt H. Werner (D. P. 56912) ein Centrifuge.

C. Friedheim.

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung.	im Jahre 1891 die		im Jahre 1890 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Mauersteinen, gewöhnlichen, ungebrannten oder gebrannten (Backsteinen etc.), auch façonnirten; gebrannten groben Pflastersteinen (Klinkern); gewöhnlichen Dachziegeln; unglasirten; Putzsteinen	1 062 748	1 678 960	1 523 374	1 104 33[illegible]
„ Thonröhren, unglasirten, nicht feuerfesten	9 184	37 616	6 055	30 64[illegible]
„ Töpfergeschirr, gemeinem, unglasirtem	890	9 114	870	13 16[illegible]7
„ Steinen, feuerfesten (Mauersteinen, Dachziegeln etc.) aus Thon	419 167	354 304	515 250	362 4[illegible]6
„ architektonischen Verzierungen aus Thon oder Terracotta, auch bemalt (unter Ausschluss der mit Schmelzfarben decorirten) . . .	141	372	245	70[illegible]2
„ Falz-Dachziegeln; Dachziegeln, Mauersteinen und Klinkern, glasirt; Thonfliesen, nicht glasirt; Platten aus gemeinem Steinzeug	19 789	356 663	24 732	293 480

Waarengattung	im Jahre 1891 die		im Jahre 1890 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Thonröhren, ganz oder teilweise glasirten	40 394	13 255	45 182	13 640
" Töpfergeschirr, gemeinem, glasirtem; Gefässen aus gemeinem Steinzeuge, gemeinen Oefen (auch Kacheln etc.) aus Töpferthon, etc., nicht modellirt	9 794	86 997	10 603	80 785
" Schmelztiegeln; Muffeln, Kapseln; Retorten; feuerfesten Röhren und Platten etc.	8 300	42 177	14 815	42 793
" Terracottawaaren, mit Ausnahme der unter No. 853 fallenden . .	545	146	525	249
" Thonwaaren, anderen (mit Ausnahme von Porcellan und porcellanartigen Waaren): einfarbig oder weiss	7 164	64 663	5 893	65 890
" dto. zwei- und mehrfarbig, gerändert etc., Thonwaaren in Verbindung mit anderen Materialien	7 328	110 982	8 171	108 275
" Porcellan und porcellanartigen Waaren: weiss	1 909	20 038	2 246	18 817
" dto. farbig, gerändert etc.; Porcellan etc. in Verbindung mit anderen Materialien: mit Ausnahme von Spielzeug	4 730	119 402	4 914	106 031
" Spielzeug aus farbigem etc. Porcellan, auch in Verbindung mit anderen Materialien	7	7 841	15	8 908
" Thon- und Porcellanwaaren, unvollständig declarirt	—	431	—	304

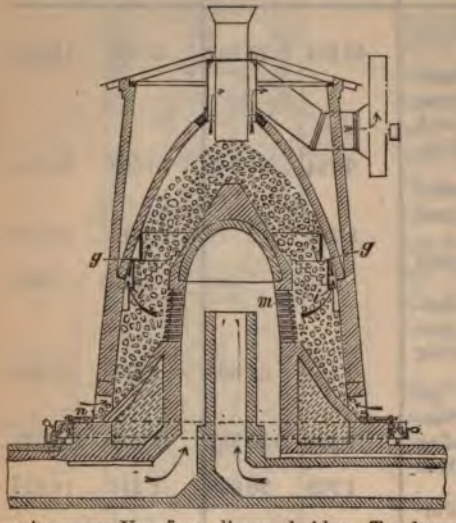
XVIII. Cement.

Instructive Beschreibungen von Portland-Cementfabriken bringen C. Naske in: Die Bremer Portland-Cementfabrik „Porta" (Thonind. Z. **15**, 34) und Gary: Die Portland-Cementfabrik „Stern" Töpffer Grawitz & Co. (Thonind. Z. **16**, 4, 5).

Foss: Neuigkeiten in Anlagen von Cementfabriken nach dem Trockenverfahren (Versammlung der Cementfabrikanten). Als neu werden dabei insbesondere die Trockentürme von Smidth zum Trocknen der Rohmaterialien erwähnt (D. P. 57198). Von einem Exhaustor wird heisse Luft durch Düsen *m* und Aussenluft an der Austrittsstelle des Trockengutes durch letzteres gesaugt. Um nun eine gründliche Mischung der beiden Luftarten zu erzielen, sind Blechringe im Schacht angeordnet, welche neben der Schachtrandung einen

Ringcanal *i* mit oberer Ringöffnung *g* aussparen, um die aus den Düsen *m* austretende Heissluft zu zwingen, teilweise quer durch die Schachtfüllung nach Raum *i* zu strömen, nach Passiren desselben aber auf's neue in die Schachtfüllung einzutreten. Von hier aus steigt sie, gemischt mit der zu dem gleichen Wege durch den Ringcanal genötigten, vorher mit der Wärme des Trockengutes ausgestatteten Aussenluft durch die oberen Schichten der Schachtfüllung auf (D. T. u. Z. Z. **22**, 726).

Fig. 64.



Die Aehnlichkeit der Smidth'schen Trockentürme mit dem Hauenschild'schen Darrschachtofen wurde berufenerseits betont und hervorgehoben, dass die gemeinsamen Vorzüge dieser beiden Trockensysteme, 1) Beschränkung der manuellen Arbeit auf ein Minimum, 2) billige Anlage, billiger Betrieb und billige Unterhaltung, beim Darrschachtofen deshalb noch mehr hervortreten, weil in diesem die sonst verlorene stralende Wärme des Ofeninneren ausgenützt wird, während der Trockenturm entweder eigene Feuerung mit verhältnismässig teurer Trockenwirkung oder Zuführung der abgehenden Wärme eines anderen Ofens braucht.

Der Trockenturm für Cementrohsteine von A. Schoefer besitzt zwei senkrechte Kammern und ein Paar Ketten ohne Ende, die in der einen Kammer aufsteigen und in der andern sich abwärts bewegen, indem sie oben und unten um eine Scheidewand herumgehen. Die heissen Gase dringen direct in die Kammer, wo die Ketten niedersteigen; die Eintrittsöffnung und Ausgangsöffnung befindet sich in der zweiten Kammer. Das Einbringen und Austragen der Steine wird durch Rahmen bewirkt, die an der Kette ohne Ende angehängt werden. Die Trocknung vollzieht sich so allmälig und stufenweise, beginnt in der ersten Kammer und wird in der zweiten Kammer durch die heissen Gase beendet. Die gebrauchten heissen Gase werden aus der ersten Kammer abgeführt, damit ihre Feuchtigkeit und ihr Wärmeverlust nicht sich der zweiten Kammer mitteilt und so die Wirkung der dort viel unmittelbarer und rascher aufsteigenden Gase abschwächt (Monit. Ceramique **22**, 23).

Abänderungen des Dietzsch'schen Etagenofens stellen die Oefen von Zeitler in Cannstadt (D. P. 56687) und von Fichtner in Salder dar. Der

Zeitler'sche Ofen sucht Brennstoff und vorgewärmtes Cementmaterial in regulirbar bestimmten Mengen in den Brennofen zu bringen und dadurch den Betrieb weniger abhängig von der Gewissenhaftigkeit und Genauigkeit der Brenner zu machen. Zuerst werden die Kohlen oder anderes Brennmaterial durch Oeffnung *o* in den Canal *k* gebracht. Nach Verschluss der betreffenden Tür wird der Zahnrechen *H* in der angedeuteten Pfeilrichtung gedreht, wobei der Druck des auf schrägen Flächen des Canals *k* bezw. auf Rost *R* gleitenden Cementstücken gegen den Rechen behilflich ist. Jeder Viertelsumdrehung des Zahnrechens *H* entspricht ein bestimmtes Quantum Cement derart, dass das jedesmal einzufüllende Quantum von Cement ziemlich genau regulirt werden kann. Ist Brenn- und Cementmaterial in richtiger Mischung im Füllcanal *k*, so wird der Rechen *H* festgestellt und Klappe *d* mittelst Hebels *c* und Gewichtes *g* geöffnet, wobei zuerst Brennmaterial, dann der Cement in den Brennraum gelangt. Klappe *d* schliesst dann selbstthätig mittelst des Gewichtes *g* den Canal *k* ab (D. T. u. Z. Z. **22**, 660). So richtig damit ein wunder Punkt des Etagenofens erkannt ist, so ist doch die versuchte Abhilfe praktisch unbrauchbar, weil alle Bewegungs-Mechanismen nahe an der Schmelzzone rasch versagen müssen. Das Patent ist auch bereits erloschen.

Fig. 65.

Der Fichtner'sche Ofen (D. P. 62723) bricht den Dietzsch'schen Kühlraum und schafft dadurch eine Etage mehr. Es soll dadurch eine raschere Abkühlung des eben gar gebrannten Gutes und dadurch Verhindern des Zerfallens leicht zerrieselnder Massen bewirkt werden. Der seitlich vom Kühlraum abgerückte Herd ist von diesem durch eine Luftkammer getrennt, während im oberen Teile des Kühlraumes Luftcanäle einführen. Dies hat den Zweck, zu verhindern, dass das brennende Gut auf dem gebrannten aufruht, und zu ermöglichen, dass die in den oberen Kühlraumteil eingeführte kalte Luft die obersten heissen Anteile des gebrannten Cements schnell kühle, und dass die durch die ganze Cementmasse durchgeführte Luft der Unterkühlung sich mit der Oberkühlungsluft in der Luftkammer mengen kann, andernteils selbst bei stark zerfallendem Cement genügende und vorerhitzte Verbrennungsluft in den Herd gelangt.

In der Praxis hat sich dabei herausgestellt, dass das Ausbringen des

Cements aus dem Herd oder Schmelzraum in den Kühlraum derartig Schwierigkeiten durch Anbacken macht, und die Sintertemperatur so ungleich ausfällt, dass von einem vorteilhaften Betrieb keine Rede sein kann, da gerade der direct unter dem Schmelzraum befindliche Kühlraum des Dietzsch'schen Ofens den continuirlichen Betrieb so sehr erleichtert, wenn nicht überhaupt ermöglicht.

Der continuirliche Schachtofen von R. Guthmann-Berlin (D. P. 58798) besitzt nach unten die alte ungünstige Zusammenziehung zu einer Rast, und an diese schräge Sohle schliesst sich ein schräger Rost von gleicher Neigung an, der in der Mitte eine freie Oeffnung übrig lässt, durch welche die gebrannte Cementmasse auf den Boden herabsinken kann, während am Beginn der schrägen Sohle durch passende Oeffnungen zugängliche Eckzonen die Entnahme von Masse aus bestimmten Ofenteilen beziehungsweise eine beschleunigte Bewegung in bestimmten Ofenteilen ermöglichen.

Verfahren und Einrichtung zum Brennen von Dolomit und Magnesit von Hulwa (D. P. 58373) s. S. 98.

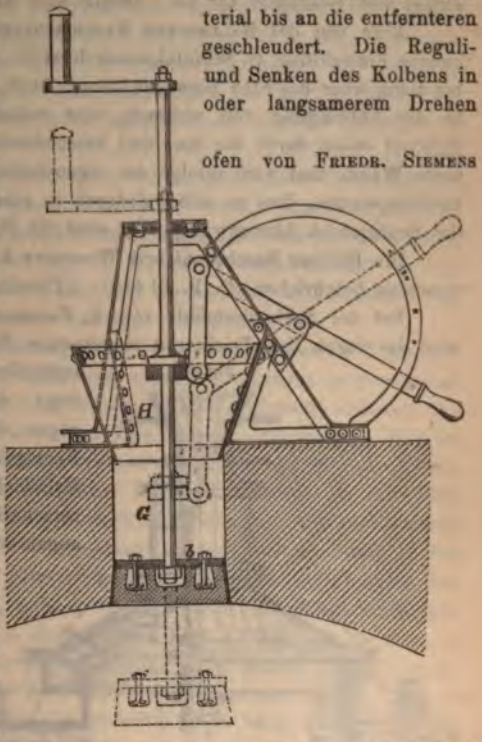
A. Speyser (Monit. Ceram. **22**, 12) hat einen continuirlichen Ofen mit Aussenfeuerung zum Brennen von Portland-Cement in Mehlform angegeben. Das Innere ist in zwei kleine Abteilungen geteilt, jede trägt über einander 6 Tabletten aus Chamotte in entsprechenden Zwischenräumen über einander entfernt und so verteilt, dass ein zickzackförmiger Raum zum Entweichen der Gase entsteht. Diese Tabletten sind durch Türen beschickbar, die sich in jeder Abteilung befinden. Die Feuerung und der Aschenfall befinden sich aussen am Ofen, und Hitze und Gase dringen durch die zwischen den Tabletten ausgesparten leeren Räume aufwärts. Die getrocknete und gemahlene Masse wird durch einen Schüttrumpf auf die oberste Platte gebracht, von welcher der Heizer sie successive auf die anderen Platten krückt. Der Brand soll sehr regelmässig ausfallen und das Product nach dem Entleeren aus dem Ofen sofort versandfähig (!) sein, ohne gemahlen zu werden. Ob und wo sich dieser Ofen bewährt hat, ist nicht angegeben.

Der von F. Kawalewski, Aarau und L. Du Pasquier, Veytaux-Chillon im D. P. 55709 angegebene Rost für Schachtöfen zum continuirlichen Brennen von Cement, Kalk und dergl. ist aus einem Mittelrost und je drei besonderen Seitenrosten zusammengesetzt, so dass sich unabhängig von einander Oeffnungen im Rost herstellen lassen, um das Nachstürzen des Brenngutes und das Abziehen desselben zu erleichtern.

Dieselben Erf. haben eine Vorrichtung zum Aufgeben von Brennstoff bei Schachtöfen im D. P. 55801 angegeben. Der zur Einführung des Brennstoffes dienende Canal *G* setzt sich in einen Fülltrichter *H* fort, in dessen Achse eine Stange verschiebbar angebracht ist, welche oben eine Handkurbel und unten einen den Canal *G* verschliessenden Kolben *b* trägt. Diese Stange wird durch einen Ring gestützt, der mittelst eines Gelenkes mit einem Handhebel verbunden ist, der an dem zur Führung der Stange dienenden Bock drehbar gelagert ist. Soll Brennmaterial aufgegeben werden, so wird

durch Handhabung des Hebels der Kolben *b* gesenkt und dadurch dem im Canal befindlichen Brennmaterial der Zugang zum Schacht freigegeben. Zugleich wird durch Drehen des Kolbens das auf diesen niedergesunkene Brennmaterial bis an die entfernteren Stellen des Ofeneinsatzes geschleudert. Die Regulirung erfolgt durch Heben und Senken des Kolbens in Verbindung mit schnellerem oder langsamerem Drehen desselben.

Fig. 66.



Der Zwillingsschachtofen von Friedr. Siemens (D. P. 52207)[1]) hat nach D. P. 59234 eine Feuerung für feste oder flüssige Brennstoffe auf einem im Ofen selbst angeordneten Feuerherde erhalten.

Ueber den Brennmaterialverbrauch des Ringofens beim Brennen von Portland-Cement ist bisher nur wenig bekannt geworden. Im Schachtofen rechnet man durchschnittlich 50 kg Coks auf das Normalfass Cement; im Ringofen wird der Portland-Cement teils mit Kohle allein, teils mit Kohle und Coks gemischt gebrannt, und wurde $^2/_3$ Centner (33 kg) Kohle resp. teils Kohle, teils Coks als Verbrauch pro Normalfass angegeben. Sichere Daten hierüber sind in Bezug auf den von der Cementfabrik in Kuppenheim (Baden) erbauten Ringofen angegeben; hiernach werden dort pro Normalfass Portland-Cement 22 kg Nusskohle III. und Gries verbraucht.

Das Brennen von Portland-Cement wird von F. Fichtner in Salder unter Anwendung von Hohlsteinen bewirkt, zu welchen das Cementrohmehl mittelst Nass- oder Trockenpressung geformt wird. Es soll auf diese Weise ein Brennen der Steine, auch von innen nach aussen bewirkt werden, wodurch das gebrannte Gut gleichmässiger als bei Anwendung von Vollsteinen ausfallen soll (D. P. 61425).

H. Bender & Co. in Worms stellen die Mühlsteine aus einzelnen harten Champagner- oder Karpathensteinstücken so zusammen, dass zwischen diesen Stücken etwa 5 cm breite Fugen entstehen, die mit Cement ausgegossen

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 145.

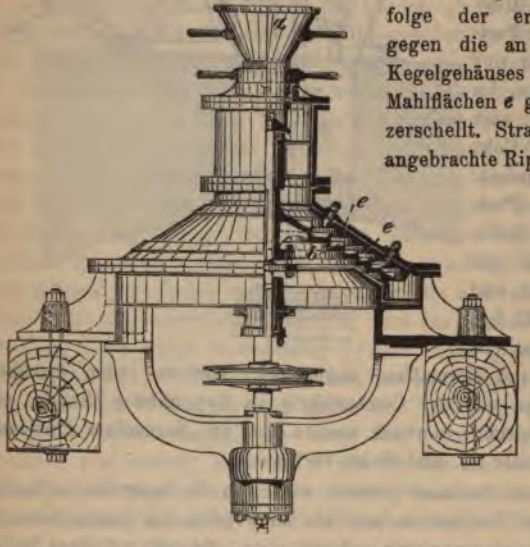
werden. Diese Cementfugen bilden die Schränzen und zwar durch den ganzen Stein, die jeweils nach Belieben leicht vertieft werden können. Die Neuerung eignet sich besonders für die Cement- und Hartmüllerei (Thonind. **16,** 16).

Eine von der Halleschen Maschinenfabrik und Eisengiesserei angegebene Einrichtung an Schüttelsieben bewirkt, das Sichtgut in einer bestimmten Bahn über das Sieb hinwegzuführen, bezw. zu transportiren. Sie besteht in der Anbringung von zickzack- oder wellenförmigen Seitenwänden. Das Sichtgut stösst durch die hin- und herschüttelnde Bewegung des Siebes auf diese Wände und wird infolge der eigentümlichen Form derselben so wieder zurückgeworfen, dass es selbst dadurch in einem zickzackförmigen Weg über das Schüttelsieb hinwegtransportirt wird (D. P. 51349).

Die Rheiner Maschinenfabrik Windhoff & Co. hat eine Mühlsteinschärfmaschine beschrieben (D. P. 61415). (Thonind. **16,** 9.)

Bei der Schleudermühle von R. Sauerbrey in Stassfurt (D. P. 58630) wird das durch den Trichter *a* eingetretene Mahlgut durch rasch kreisende, stufenförmig angeordnete Rinnen *b* infolge der erlangten Schleuderkraft gegen die an der Innenfläche eines Kegelgehäuses befestigten ringförmigen Mahlflächen *e* geworfen und an diesen zerschellt. Stralenförmig in den Rinnen angebrachte Rippen bewirken eine kräftige Luftströmung, welche das sich erwärmende Mahlgut kühlt. (D. T. u. Z. Z. **22,** 44.)

Fig. 67.



Kugelmühle mit einstellbarem Siebmantel von Paul Ehmke in Neustettin (D. P. 56163).

Kugelmühle mit wellenförmiger Mahlbahn von L. Brandes in Wolfenbüttel (D. P. 55335). Die Mahlfläche wird aus aneinander gereihten Ringen gebildet, deren Innenfläche wellenförmig gestaltet ist

Druckluftzuführungsrohr im Innern von Staubsammlern von H. Bittinger in Braunschweig (D. P. 57996).

Hauenschild weist nach, dass Feinsand bei hochmageren Mischungen mit hydraulischen Bindemitteln bessere Resultate giebt, als Normalsand, und macht den Vorschlag, nicht mehr wie bisher die Wertschätzung der hydraulischen Bindemittel auf die erreichte höchste Normenfestigkeit zu basiren, sondern auf den Procentgehalt an bestimmtem Feinsand, der eben noch eine

Zugfestigkeit von z. B. 8 kg bei der Prüfung ergiebt; es wäre dann der Feinsand die Titersubstanz und die Wertigkeit der Bindemittel würde in Procenten angegeben. Ferner weist er nach, dass die bisher üblichen Bezeichnungen 1 : 1 bis 1 : 11, um das Verhältnis von Bindemittel und Sand zu bezeichnen, zu irrigen Anschauungen führen und tritt auch aus diesem Grunde für die Procentbezeichnung ein. Der Hafenbau am Norddeich bei Norderney sei mit ungewöhnlich mageren Feinsandmischungen, bis 95 Proc. Sand, ausgeführt und habe sich im Meerwasser ausgezeichnet bewährt (Thonind. Z. **15**, 47).

R. Kuntze (CBl. d. Bauverw. 1891, 51) acceptirt diese Vorschläge besonders für die leichteren hydraulischen Bindemittel, die er wegen ihrer Billigkeit und ausreichenden Festigkeit dem Portland-Cement gegenüberstellt. Dagegen tritt Gary (Thonind. Z. **16**, 13) für den Portland-Cement ein und sucht nachzuweisen, dass derselbe auch bei Verwendung von Feinsand und hochmageren Mischungen stets den Vorrang behaupten werde.

Michaelis macht den Vorschlag, zum Entformen der Cement-Zugprobekörper einen von ihm construirten und erprobten Apparat zu verwenden, durch den es ermöglicht wird, ohne irgend welches Anfassen, Drücken und Beschädigen die Körper sofort nach dem Einschlagen zu entformen. Wie bei dem Normal-Nadelapparate nach L. Tetmajer's Construction, ist ein vierkantiger Schaft an einem seitlich stehenden Arm oder Halter, der auf einer etwa 1 cm starken Eisenplatte von 15 × 18 cm montirt ist, welche ihrerseits mit Schrauben auf dem Arbeitstisch befestigt ist, auf- und ab bewegbar und mit Stellschraube festzustellen; oben trägt dieser Schaft einen Knopf, unten eine etliche Millimeter starke Platte, welche um etwas kleiner ist, als der Hohlraum der in Anwendung kommenden Zugfestigkeitsform — den Ausdruckstempel. Zwei am besten vierkantige 4 cm hohe Anschlagstifte, denen Kerben in der Metallform entsprechen, dienen als Führung, um ohne Mühe die auszudrückende Form richtig unter dem Stempel einstellen zu können. Der Probekörper wird in der üblichen Weise normengemäs in der Form hergestellt, dann mit einem die Form nicht überragenden viereckigen Blättchen Seidenpapier bedeckt, es wird eine Glasplatte aus Fensterglas von 7 × 12 cm aufgelegt, umgedreht, auf der nun oberen Seite ebenfalls glatt gestrichen, ein ebensolches Seidenpapier aufgelegt, und nun wird die Form unter den Stempel richtig in die Anschlagestifte eingeschoben. Der Stempel wird jetzt bis auf den Probekörper herabgelassen und dann mit der Stellschraube festgestellt. Man ergreift mit Daumen und Zeigefinger jeder Hand die beiden Endsätze der Zugfestigkeitsform und hebt die Form langsam gerade in die Höhe, bei die Anschlagstifte als Führung dienen, zieht sie solcherart leicht vom

Fig. 68.

festgehaltenen Probekörper ab, dreht die aufgezogene Form über der Stempelplatte um etwa 45° und setzt sie dann auf die Stempelplatte ab. Nun löst man die Schraube, indem man den Schaft am oberen Knopfe festhält, damit nicht der um die darauf ruhende Form beschwerte Stempel auf den noch plastischen Probekörper drücken kann, hebt den Schaft um einige Centimeter und stellt ihn wieder fest. Jetzt kann man den frei auf dem Glasplättchen liegenden Probekörper, ohne ihn irgendwie zu berühren, zur Seite setzen; zuvor entfernt man noch gleich das obenaufliegende Seidenpapierblättchen. Man streift die Form vom Stempel herab, reinigt dieselbe und kann die Operation von neuem beginnen. Nach 24 Stunden, wenn die Probestücke bezeichnet und entweder in die Luft- oder Wasser-Reservoire verbracht werden, entfernt man die Glasplatte und das untere Papierblättchen (Thonind. Z. **15**, 19).

Eine von V. de Michele in London erfundene Maschine zum Prüfen von Cement soll nach The Eng. einfacher und billiger sein als die bisherigen Apparate. Dieselbe besteht aus zwei mit Gewichten versehenen Hebeln, von denen der eine, der Hauptthebel, oberhalb des Tisches steht, der andere, der eigentliche Gewichtshebel, herabhängt. Zwischen diesen beiden Hebeln, wird die Achtform in den Zangen horizontal eingespannt. Alsdann wird der Handhebel, welcher ebenfalls ein starkes Gewicht trägt, langsam herabgezogen. Dadurch wird, durch das Medium des Probekörpers hindurch, der vom Tisch herabhängende, langarmige Gewichtshebel angehoben und übt einen starken Zug auf den Probekörper aus. Der ausgeübte Zug wird dadurch anschaulich gemacht, dass ein Fortsatz des Gewichtshebels einen den Zeiger tragenden Schlitten auf der Scala an einer Knagge vorschiebt. Im Moment, dass der Probekörper reisst, fällt der Gewichtshebel zurück; der Schlitten mit dem Zeiger dagegen bleibt an der Stelle, die er zuletzt auf der Scala eingenommen, haften und zeigt so die Zugfestigkeit des Probekörpers an. Es kann vermittelst der Maschine ein Zug von 100 bis 1000 Pfund ausgeübt werden, und eine grosse Zahl von Proben können in kurzer Zeit ausgeführt werden (Z. u. Cem. **3**, 14).

Busch (Thonind. Z. **16**, 1) sucht den Nachweis zu liefern, dass die Schlacken-Cemente in Meerwasser nicht halten, und dass die Schlacke selbst viel freien Kalk enthalte, der sich mit der schwefelsauren Magnesia des Meerwassers zu einer 7 Aequivalente Wasser bindenden Calciumsulfat-Verbindung und Magnesia umsetze. Indessen ist die angezogene Analyse nicht beweisend, da sie von einer zur Cement-Erzeugung untauglichen Schlacke stammt, und ausserdem hat sich andrerseits Schlacken-Cement, resp. mit Schlacke gemischter Cement seit Jahren bei grossen Hafenbauten an der Nordsee vorzüglich bewährt. Dagegen findet Michaelis „der Cementbacillus“ (D. T. u. Z. Z. **23**, 7), dass die eigentliche Ursache der Zerstörung von Cement durch Meerwasser in der Bildung einer krystallinischen Verbindung von der Formel $Ca^3Al^2O^6 + 3CaSO^4 + 30H^2O$ und $Ca^3Al^2O^6 + 3CaSO^4 + 12H^2O$ bestehe, da in jedem Falle jedes Molecul Kalk-Aluminat durch ein mindestens

dreimal räumlich grösseres Molecül der mit unwiderstehlicher Gewalt krystallisirenden Doppelverbindung von Aluminat und Sulfat ersetzt werde. Da bekanntlich thonerdearme Bindemittel wie der Chaux du Teil und der Braunschweiger Cementkalk im Meerwasser sich vortrefflich bewähren, scheint wirklich diese Verbindung die eigentliche zerstörende Ursache zu sein. Dyckerhoff (Protokoll 1892) schlägt zum Schutze gegen Meerwasser vor, nur möglichst dichte, dem Eindringen des Wassers widerstehende Mischungen zu verwenden.

Nach Erdmenger bewirkt die Einmengung von Gips in Rohmaterial von Portland-Cement (Thonind. Z. **15**, 48) langsames Binden, dunklere Farbe. Der Gips kann in bedeutenden Quantitäten, bis 15 Proc., zugesetzt werden, wenn gleichzeitig der Kalkgehalt der Rohmischung entsprechend herabgesetzt wird, da beim Brennen das Sulfat zersetzt wird unter Bildung von CaO und CaS. Bei noch höherem Zusatz bewirkt der Ueberschuss an Sulfid Rückgang der Festigkeit bezw. Treiben.

Je nach Menge der Zumischung von Chlormagnesium, Chlorbarium, Chlorammon und Chlornatrium wird nach Dobrzynski (Thonind. Z. **16**, 4) die Bindezeit verschieden verlangsamt. Die Festigkeit wird durch Chlorbarium günstig beeinflusst.

E. Candlot: Die Rolle von Calciumchlorür und Calciumsulfat beim Abbinden und Erhärten von Mörtel (Monit. Ceram. **22**, 11).

Im Gegensatz zu dem in Deutschland allgemein gebräuchlichen Michaelis-Frühling'schen Apparat sucht die Faija'sche Cement-Versuchsmaschine die mehrfache Hebelübersetzung zu vermeiden und ersetzt den Schrotzulauf durch eine Kurbel mit Zahnrad-Uebersetzung, durch welche die Kraft auf eine Kette übertragen und durch diese an einem Ziffernblatt unmittelbar gemessen wird. Ausser diesem Zerreiss-Apparat fabricirt die Firma R. H. Mudd & Co. auch die dazu erforderlichen Zugformen und eine Cement-Mischtrommel, welche in kurzer Zeit und mit wenig Mühe den Cement mit dem zum Einformen erforderlichen Wasser mischen und die richtige Consistenz der Mischung schneller als mit der Hand möglich, erzielen soll. Der Apparat besteht aus einer kupfernen Trommel, in deren Deckelmitte eine Kurbel drehbar ist. Am Innenrand einer am Deckel sitzenden hohlen Scheibe reibt sich ein Frictionsrädchen, welches auf einer in einer zweiten Kurbel drehbaren Verticalaxe fest aufsitzt. Diese Achse bewegt eine flache, an den Rändern abgerundete Scheibe in geringer Entfernung über dem Boden der Trommel, welche durch Drehung der Kurbel und die Wirkung des Frictionsrädchens um seine eigene Achse und um die der Trommelmitte gedreht wird und so die Mischung bewirken soll (Thonind. Z. **15**, 37).

Die neuen technischen Bedingungen für die Lieferung von Portland-Cement in Russland (Thonind. Z. **16**, 203).

C. O. Weber: Die praktische Verwendung von Magnesia-Cement (Thonind. Z. **15**, 19, 20) s. S. 100.

Das von O. Printz angegebene Verfahren zur Herstellung von Sorel-

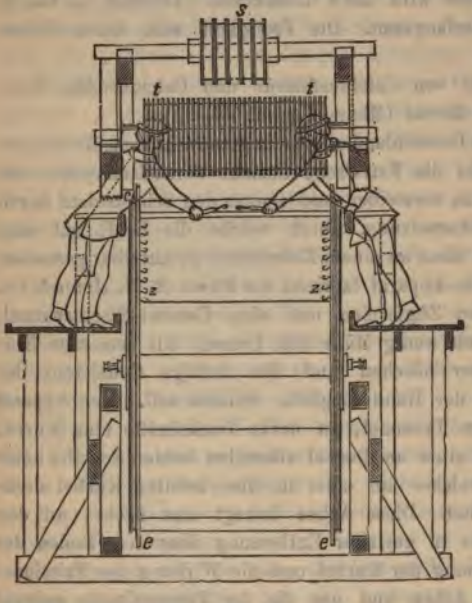
Cement, welcher sich während des Erhärtens nicht entmischt (D. P. 56391), indem Chlormagnesiumlösung zunächst mit schleimigen Körpern wie Eiweiss, Leim, Gummi, Dextrin, Stärke, Pflanzenschleim, Agar-Agar, Kieselgallerte, Thonerdehydrat, Eisenoxydhydrat, versetzt wird und dann erst mit Magnesia angerührt wird, hat sich praktisch bewährt, als „Incrustatsstein" beim Reichstagsgebäude.

Paulovich: Die technische Verwendung der Hochofenschlacken (Thonind. Z. **15**, 24).

Die von Kaemmnitz in Magdeburg angegebene verstellbare Form für Cementgüsse (D. P. 61124) besteht aus einer festen und einer beweglichen Giebelwand, sowie zwei festen Längswänden, deren innere Flächen durch zwei Leisten begrenzt werden, welche je nach der gewünschten Grösse des Gussstückes mittelst Schrauben verstellbar sind.

F. Engel in Hamburg, Vorrichtung zur Herstellung grösserer Cementrohre (D. P. 61318). In die Stirnblätter *e* der Kerntrommel sind an den Innenflächen ringförmig angeordnete Häkchen *z* eingeschlagen. Ueber diese wird der von der Trommel *s* sich abwickelnde Draht nach schichtenweisem Auftrag von Cement längsweise eingefügt. Um diese Cementschichten legen sich in entsprechenden Abständen Runddrähte oder Rundbandeisen, welche sich von den Rollen *t* abwickeln. Ist auf diese Art der Rundlauf mit der ersten Cementschicht und der sie bedeckenden ersten Drahtlage vollendet, so kann man entweder die Runddrähte abschneiden und befestigen oder continuirlich weiter laufen lassen, nachdem die zweite Cementschicht aufgebracht ist.

Fig. 69.



C. Lucke in Eilenburg stellt mittelst einer oder mehrerer übereinander zu deckender Plattenschablonen, welche vor dem Pressen aus der Form herausgenommen werden, und von denen die untere eine bestimmte grössere Stärke besitzt und trapezförmig durchbrochen ist, in Combination mit Fangblechen mehrfarbige, verschieden gemusterte Cementplatten her (D. P. 58372).

Die Maschinenfabrik von Gaube, Gockel & Co. in Oberlahnstein bring

eine Beton-Mischmaschine in den Handel, die auch beim Bau des Nordostseecanals, von Cementstein-Fabriken u. s. w. mit Erfolg Verwendung findet. Die ganz aus Eisen hergestellte Maschine besteht aus einer Trommel, welche durch ein Schwungrad oder Riemscheiben in rotirende Bewegung gesetzt wird; das Mischgut, Kies, Kleinschlag u. s. w. mit darüber geschüttetem Cement, wird in die Trommel eingeworfen und, nachdem letztere in Bewegung gesetzt ist, bei Nassbereitung des Betons bezw. des Mörtels, der Hahn der Wasserzuleitung geöffnet. Während durch geeignete Vorrichtungen auf der Innenfläche der Trommel der Durchgang des Mischgutes verzögert wird, wird letzteres durch zweckmässige Anordnung von Mitnehmern fortwährend gehoben, zum Ueberstürzen gebracht und durch die geneigte Lage der Trommel allmälig dem Ausgang zugeführt. Das Wasser tritt erst in der Mitte des Weges hinzu, nachdem bereits eine gründliche Trockenmischung stattgefunden hat. Das fertige Mischgut fällt am Ende der Trommel durch eine Schieberöffnung in untergeschobene Karren, um mittelst dieser sofort an die Verwendungsstelle gefahren zu werden (Thonind. Z. **16**, 3).

Hauenschild.

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1891 die		im Jahre 1890 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Cement: hydraulischen Zuschlägen wie Tuffstein, Trass, Puzzolan, Santorin	1 387	555 392	3 159	541 151
» dto.: Roman-Cement und anderem hydraul. Kalk etc.; künstlichem Gemenge von hydraul. Kalk mit hydraul. Zuschlägen etc. . . .	190 534	3 333 975	209 000	3 419 313

XIX. Künstliche Steine.

L. Enright versetzt (Ver. St. P. 449214) gebrannten Dolomit mit der zur Bindung der Magnesia ausreichenden Menge Salzsäure und fügt zu dem so erhaltenen Gemenge von Kalkhydrat und Chlormagnesium Natronwasserglas. Auch durch Kochen von Magnesiumsilicat mit Salzsäure und Mischen mit Magnesia will derselbe Erfinder nach dem Ver. St. P. 449619 künstlichen Stein oder Cement herstellen. Auch empfiehlt er in den Ver. St. P. 448512, 448513, 448514 zu gleichem Zwecke Magnesiumchlorid, Magnesia, Salmiak und Wasser oder Bittersalz, Wasser und Magnesia oder schliesslich ausser genannten Stoffen noch Aluminiumsulfat.

Le Motte will (D. T. u. Z. Z. **22**, 611) den aus Glasschleifereien abfallenden feinen Sand, der aus feinem Glasstaub, Quarzmehl und fein zer-

teiltem Gusseisen besteht, nach dem Absetzen in Klärbassins mit Thonpulver mengen, stark pressen und zu säurebeständigen Steinen brennen.

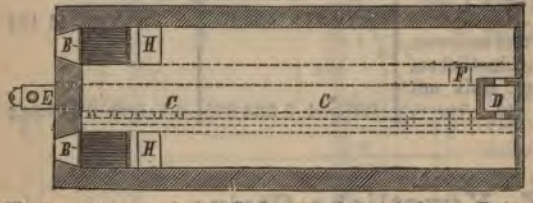
Nach Th. Blackey (Monit. Céram. et Verr. **25**, 28) werden Steine aus 40 Tln. Granit, 15 Tln. Feuerstein, 5 Tln. Feldspatpulver und 4 Tln. Thon geformt und bis zur Sinterung gebrannt. Die Steine sind gegen Wasser undurchlässig. M. May (D. P. 56057) mischt 100 bis 150 Tle. frisch gefälltes Caseïn mit 50 bis 60 Tln. Kalkhydratmagnesiamischung, 10 bis 20 Tln. Glycerin, 10 bis 20 Tln. trockenem oder gelöstem Kali- oder Natronwasserglas und 5 bis 10 Tln. trocknendem Oel und verarbeitet die Masse mit Hobelspänen u. dergl. zu einem Teig, der gepresst, bei 20° getrocknet, dann geschliffen und polirt wird.

Zur Herstellung poröser Steine als Isolir- und Wärmeschutz-Mittel mischt E. Hofmann (D. P. 55919) Gyps, Cement, Magnesia, Thon oder dergl. a) mit Säuren oder sauren Salzen, b) mit kohlensauren Salzen oder Chloriden, so dass Gase während der Formung entwickelt werden.

Künstliche Bausteine stellt W. Schleuning (D. P. 60781) aus oxydirten und ausgelaugten Sodarückständen und Rückstand der Kalkolithbereitung, welchen man durch hydraulische Zuschläge ersetzen kann, eventuell unter Zusatz von ungeglühtem Schwefelkies, Pressen des Gemenges und Trocknen her.

Der Georgs-Marien-Bergwerks- & Hütten-Verein in Osnabrück sintert Presssteine aus Kiesabbränden in einem für Coks- und Gasfeuerung eingerichteten Ofen in der Weise, dass nach dem Einsetzen der Steine zunächst das Coksfeuer auf den Rosten *B* (Fig. 70) entzündet und zur Austrocknung der Steine schwach unterhalten wird, dann bei fortgesetzter kräftiger Coksfeuerung Gas bei *E* eingeleitet und entzündet in den mittleren Leitungscanal *C* eingelassen wird. Hierauf wird letzteres durch die verbindenden Quercanäle *F* am Ende des mittleren Längscanals *C* in die parallel laufenden Seitencanäle geleitet, um dann hinter den Rosten durch die Oeffnungen *H* aufzusteigen, mit den Gasen der Coksfeuerung durch den mit Steinen besetzten Ofenraum zu ziehen und durch den Schornstein *D* zu entweichen (D. P. 61061).

Fig. 70.



Nach dem D. P. 61062 können die Kiesabbrände auch vor dem Formen mit feinem Gichtstaube gemischt werden (vgl. S. 64).

Zur Herstellung poröser wetterbeständiger Steine wird nach Gesner (D. P. 57682) ein aus Wasserglas und anorganischen Füllstoffen bestehendes Gemenge durch Erhitzen in unter Druck befindlichen Formen vom Wasser befreit. Darauf werden die Steine in Lösungen von Calciumchlorid oder anderen, das lösliche in unlösliches Silicat verwandelnden Mitteln eingetaucht

und nach dem Auswaschen und Trocknen mit einer für Wasser undurchlässigen Substanz überzogen.

Um Wandgetäfelplatten herzustellen, werden nach G. Groeger (D. P. 56192) Glasplatten auf nur einer Seite mit drei Schichten überzogen, von denen die erste aus Natronwasserglas mit gemahlener Austerschale, Magnesit oder Zinkweiss und irgend einer beliebigen Malerfarbe, die zweite aus einem Aufguss aus 60 Tln. Schwefel, 40 Sand und 1 Zinksulfat und endlich die dritte aus 1 Tl. Cement mit 3 Sand besteht.

Bryan (D. P. 58796) mischt die aus dem Ofen fliessende Schlacke mit einer kleinen Menge Thonerde oder Aluminiumverbindungen (10 bis 25 Proc.), welche die Schlacke basischer und dadurch homogen machen.

Aus Schieferpulver und Kalkhydrat oder Cement stellt C. Lindner (D. P. 57758) unter Zusatz von Wasserglas künstliche Steine her.

L. Grote vermischt nach D. P. 61239 Sorel'schen Cement mit einer Auflösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak, welche eventuell mit Casëin, Leim, Gummi oder dergleichen versetzt worden ist.

Zur Herstellung von imitirtem Granit und marmorirten künstlichen Steinen werden nach George und Wernaer (D. P. 61264) beliebige Silicate, die bei hoher Temperatur amorph werden, mit thonhaltigem Sand in Regenerativfeuerung geschmolzen. Der Schmelze wird ein feuerfestes Material, dann eine durch Oxyde gefärbte, zähflüssige Masse zugesetzt, worauf sie in Formen gefüllt wird.

Kunststeine mit Glasoberfläche werden nach Lippert und Sohn (D. P. 56568) durch Giessen der Kunststeinmasse in Formen, deren Boden aus Glas mit gerauhter Fläche besteht, erhalten.

Künstliches Elfenbein wird nach G. Tooker (Ver. St. P. 452869) aus Eiweiss, fein gepulverter Knochenasche, Talk und faserigem Material gewonnen.

Als Ersatzmasse für Lagermetall empfehlen K. Kirschbaum u. A. Schnitzer ein Gemenge von Sägespänen, pulverisirtem Eisen, Graphit und Porcellanerde mit Firniss, Vaselinöl und schwarzer Seife (D. P. 55952). C. Friedheim.

XX. Explosivstoffe.

1. Schwarzpulver und schwarzpulverähnliche Mischungen.

Zur Erfindung des Schiesspulvers macht Guttmann (Z. angew. Ch. 1891, 613) einige Mitteilungen. Der viel erwähnte Bertholdus Niger hat in Freiburg i. B. im 14. Jahrhundert gelebt, und wol die Feuerwaffen, nicht aber das Pulver erfunden, welches überhaupt nicht „erfunden" wurde, sondern sich allmälig aus dem griechischen Feuer entwickelte. Nicht im Rammelsberge ist, wie oft behauptet wird, das Pulver zuerst zum Sprengen benutzt worden, sondern, wie Hoppe und Guttmann nachgewiesen haben,

wurde am 8. Februar 1627 in Schemnitz (Ungarn) die erste bekannte Sprengung vollzogen.

Lepsius sprach auf der Naturforscherversammlung zu Halle a./S. über das alte und das neue Schiesspulver. Auch nach L. ist das Schiesspulver als griechisches Feuer von Ostasien her nach Westen gekommen; es hat Salpeter, Schwefel und Kohle enthalten, und zwar in Mengenverhältnissen, die sich bei dem Kriegspulver der späteren Zeit oftmals wiederfinden. Sehr wahrscheinlich ist dann in der zweiten Hälfte des 13. Jahrhunderts die treibende Kraft einer Mischung aus Salpeter, Schwefel und Kohle entdeckt worden. Wenn jetzt an Stelle des alten Pulvers ein neues Schiesspulver tritt, so ist dies in erster Linie durch den Fortschritt in der Gewehrtechnik bedingt. Der Uebergang zu einem kleineren Caliber macht eine Verminderung des Gewichtes der Geschosse nothwendig. Da aber die den Geschossen zu erteilende lebendige Kraft nicht verringert werden durfte, sondern eher noch vergrössert werden sollte, so wurde eine grössere mechanische Arbeit des Explosivstoffes erforderlich, wie man sie bisher nur an den zu Sprengzwecken dienenden brisanten Explosivstoffen gekannt hat. Dazu trat noch der Wunsch, für Kriegszwecke ein Pulver zu besitzen, das, wie die Schiessbaumwolle, keinen oder möglichst wenig Rauch giebt.

Ein Patent auf Comprimiren von Schiesspulver nahm Greenwood (Engl. P. 7948). Ward u. Gregory (D. P. 57404) stellen einen Sprengstoff aus Kohle, amorphem Phosphor und chlorsaurem Kali her, dessen Componenten unter Zuhülfenahme von Benzol, Chlorkohlenstoff oder Amylacetat innig gemengt werden. Um die Selbstentzündlichkeit desselben herabzumindern, erhält das Gemenge nach dem Verdampfen der angewandten Mischungsflüssigkeit einen Zusatz von Paraffin.

2. Nitrocellulose.

Als geeigneten Rohstoff zur Herstellung von Nitrocellulose empfiehlt Mühlhäuser (Chem. Z. 1892, 163; Dingl. **283**, 88 u. 137) die Jute, welche billig zu beschaffen ist. Versuche haben die Verwendbarkeit der Jute bestätigt. Zur Nitrirung diente sowol Rohfaser, als auch mit besonders guter Ausbeute Feinkarde. Vor der Nitrirung wurde die Faser vom leicht abziehbaren Teile der Nichtcellulose durch Abkochen mit einer 1 proc. Natronlösung und darauf folgendes Auswaschen mit Wasser befreit. 50 g Jute wurden in ein auf 15° abgekühltes Gemisch von 250 g Salpetersäure von 1·50 und 500 g Schwefelsäure von 1·84 während 2 Stunden in kleinen Portionen eingetragen. Beim Eintragen erhöht sich die Temperatur, so dass man kühlen muss. Das abgesaugte braune Nitroproduct wurde in kleinen Portionen in viel kaltes Wasser eingetragen, rasch zerzupft und gut durchgerührt. Man erhielt so eine gelbe, flockige Masse, welche aus unendlich vielen, kleinen Härchen besteht, die sich leicht mit der Hand aus dem Wasser herausfischen und zum lockeren Ballen zusammenpressen lassen. Es wird folgeweise mit kaltem und warmem Wasser, sehr verdünnter kalter

Sodalösung und noch 1 bis 2 Mal mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug 145·4 Proc. Die nach Eder (Ber. 1880, 169) ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab im Mittel 12 Proc. Das Präparat flammte bei 162°. Im wesentlichen besteht diese Nitrojute aus $C^{12}H^{15}O^5(O \cdot NO^2)^5$. Sie ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, Alkohol, löslich in Essigäther und Nitrobenzol. Schon mit wenig Essigäther befeuchtet, gelatinirt sie, anscheinend viel leichter als Schiessbaumwolle, und zwar vermutlich infolge der feineren Structur der Fasern und des weiteren Zelllumens. In ätherischem Alkohol löst sich die Wolle teilweise. An der Luft mit einem Streichholz entzündet, brennt die Wolle mit gelber Flamme und rauchschwach ab. Auf einem Ambos vom Hammer getroffen, detonirt wie sie Schiesswolle.

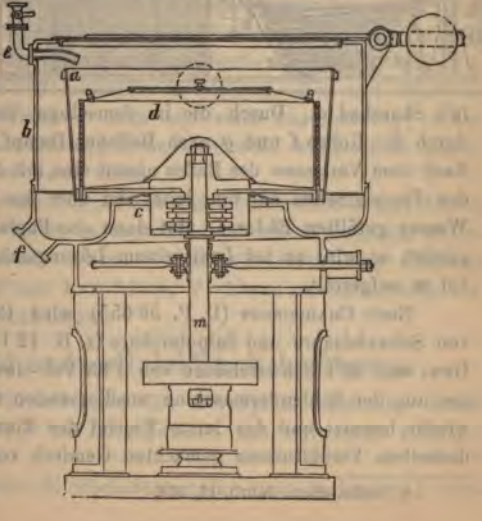
Sowol freies als kohlensaures Natron zersetzen die Wolle, aber nicht etwa in dem Sinne, dass NO^2-Gruppen aus dem Nitrocellulosemolecül teilweise abgespalten werden; das einmal angegriffene Molecül wird vielmehr vollständig zerstört, und der Rückstand besteht nur aus unangegriffener Substanz. Nachstehende Zahlen zeigen, in welcher Weise die in Anwendung gebrachten alkalischen Mittel substanzzerstörend (vgl. W. Will, Ber. 1891, 400; Chem. Z. 1891, 90) wirken:

1.	5-proc. Natronlösung	100	Proc. Verlust
2.	1 „ „	22·1	„ „
3.	1 „ Natriumcarbonatlösung, kalt . .	1·85	„ „
4.	½ „ „ warm . .	24·8	„ „

Man sieht daraus, dass man zur Entsäuerung der Jute-Schiesswolle nur sehr verdünnte Sodalösung verwenden darf.

Bei dem Nitrir- und Trockenapparat der Sudenburger Maschinenfabrik und Eisengiesserei, A.-G. in Magdeburg (D. P. 58381) ist das Gefäss *a* mit schrägen Seitenwandungen auf der Centrifugenachse *m* befestigt und umschliesst den durchlochten Behälter *d*, der zur Aufnahme der zu nitrirenden Baumwolle dient. Die ganze Vorrichtung befindet sich, damit die Arbeiter von den Säuredämpfen nicht belästigt werden, innerhalb eines verschliessbaren Gefässes *b*. Eine Membran *c* liegt im Ruhezustand des Gefässes *a* auf dem Boden des Gefässes *b* und dichtet so den eingeschlossenen Raum gegen aussen hin ab. Bei der Rotation der Centrifuge hebt

Fig. 71.



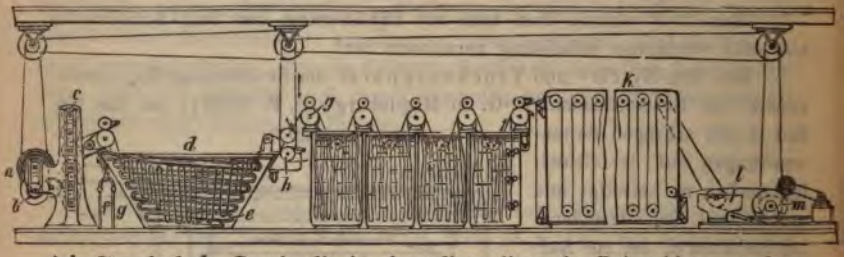
sich diese Membran ab und die durch *e* eingelassene Säure kann nach dem Ausschleudern aus *f* abgelassen werden.

Ein Patent Mowbray's (D. P. 60595)[1]) soll, da beim Nitriren von Cellulose auf der Oberfläche derselben sich ein pergamentartiges Häutchen von Nitrocellulose bildet, die weitere Einwirkung der Säure dadurch erreichen, dass man die Cellulose in Salpeter-Lösung einweicht und letztere auf dem zu nitrirenden Rohstoff krystallisiren lässt. Hierdurch wird die angreifbare Oberfläche derart vergrössert, dass die darauf folgende Nitrirung, unterstützt durch die aus dem Salpeter frei werdende Salpetersäure, eine vollständige ist.

Maxim (Engl. P. 15483/1891) behandelt die zu nitrirende Cellulose der Reihe nach in sauren Bädern verschiedener Concentration. Werden die Säuren in dem letzten Bade zu schwach, so wird ein frisches, starkes Säurebad ein- und das erschöpfte Bad ausgeschaltet. Die nitrirte Cellulose wird gewaschen und dann einer, mit Heizröhren versehenen Mühle zerkleinert.

Nach dem Verfahren von Mowbray (D. P. 59929) zur Darstellung von Nitrocellulose wird endloses Papier in einer einzigen Operation kalandert, nitrirt, gewaschen, getrocknet und aufgerollt. Das bei *a* aufgerollte Papier wird durch den Locher *b* mit Löchern versehen, um der Säure gleichmässigeren Zutritt zu verschaffen und gelangt sodann über die Kalanderwalzen *c*

Fig. 72.



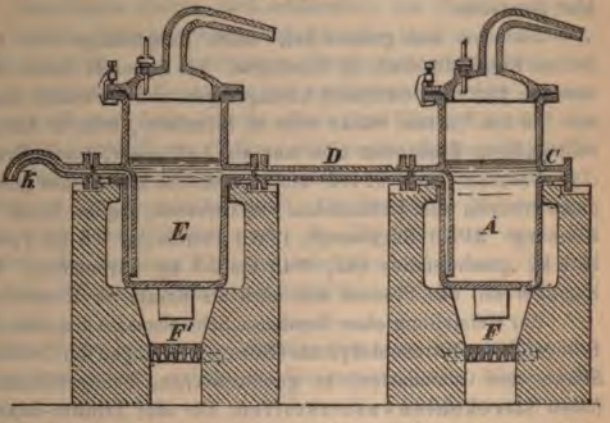
in's Säurebad *d*. Durch die in demselben liegende Rohrschlange *e* kann durch die Rohre *f* und *g* nach Belieben Dampf oder Wasser geleitet werden. Nach dem Verlassen des Bades nimmt eine mit Abstreicher versehene Walze *h* den Papierstreifen auf und leitet ihn über die Walzen *g* in die mit reinem Wasser gefüllten Bäder *i*. Hat dann das Papier noch die Trockenkammer *k* passirt, so wird es bei *l* mit einem Lösungsmittel versehen und schliesslich bei *m* aufgerollt.

Nach Chardonnet (D. P. 56655) wird Cellulose in einem Gemische von Schwefelsäure und Salpetersäure (z. B. 12 l Salpetersäure von 1·37 Vol.-Gew. und 20 l Schwefelsäure von 1·83 Vol.-Gew.) eingeweicht. Ungefähr $^3/_4$ des aus der Schleudermaschine ausfliessenden Gemisches wird unverändert wieder benutzt und das letzte Viertel des Einweichungsbades aus einem in denselben Verhältnissen gemachten Gemisch von neuen Säuren ergänzt, zu

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 153.

welch letzterem aber Salpetersäure verwendet wurde, deren Dichtigkeit 1·50 statt 1·36 bis 1·38 beträgt. Man kann die alten Säuren auch mit ungefähr $^1/_3$ neuem Gemisch, zu welchem Salpetersäure von 1·40 bis 1·42 benutzt ist, zusammenbringen. Die überschüssige alte Säure wird durch Destillation wieder belebt. Das Salpetersäure-Schwefelsäuregemisch wird durch Stutzen *C* in die erste Blase *A*, welche constant auf 130 bis 170 erhitzt wird, eingeführt. Aus derselben destillirt ziemlich reine Salpetersäure ab,

Fig. 73.



während die gereinigte Schwefelsäure zu Boden sinkt und durch Rohr *D* in die zweite Blase *E* überfliesst. Diese zweite Blase wird constant auf 200 bis 210° erhitzt. Aus derselben destillirt eine schwache Salpetersäure ab, während die auf ca. 62° B. concentrirte Schwefelsäure zu Boden sinkt und durch Rohr *k* abgezogen wird.

Concentrationsverfahren für die Abfallsäuren der Schiessbaumwollfabrikation von Bouchaud-Braceiq (Franz. P. 213607).

Zur Verminderung der Explosivität von Schiessbaumwolle und zum gleichzeitigen Schutze derselben gegen atmosphärische Einflüsse, behandeln Curtis und André (Engl. P. 5821) dieselbe in fertigem, aber noch feuchtem Zustande zuerst mit einer Gelatine-, dann mit einer Tanninlösung, wobei sich je nach der Stärke dieser Lösungen ein mehr oder weniger bedeutender Niederschlag auf der nitrirten Faser bildet.

Schliesslich seien hier noch folgende Patente citirt: Selwig und Lange (Franz. P. 213893): Neues Verfahren zum Nitriren von Baumwolle, Cellulose und Stroh. — Chardonnet (Franz. P. 201740), Darstellung löslicher Schiesswolle. — Turgard (Franz. P. 218759), Verfahren zur Denitrirung von Nitrocellulose und ihren Verbindungen.

Anhang: Celluloid und celluloidähnliche Massen.

Zur Darstellung von Verbindungen des Pyroxylins verwendet Seher in Newark (Ver. St. P. 470451) als Lösungsmittel des Pyroxylins Propion, Butyron und andere Ketone.

Um Celluloid-, Horn- oder Elfenbeinflächen für den Farbendruck vor-

zubereiten, rauht man nach DE COETLOGON in Paris (D. P. 61044) dieselben mittelst eines Sandstrals, überzieht sie mit einem Firniss und bedeckt sie mit einem Pulver aus gleichen Tln. Magnesiumsulfat und Bariumsulfat, welches sich innig mit dem Firniss verbindet. Auf so vorbereiteten Flächen von Celluloid, Horn oder Elfenbein lassen sich Färbungen ausserordentlich klar herstellen.

Nachdem man gelernt hat, einen Hauptmangel des Celluloids, seine leichte Entzündbarkeit, zu beseitigen, hat nunmehr auch die Buchbinderei dasselbe für ihren Gebrauch herangezogen und verwendet dasselbe in Platten von $^2/_{10}$ bis $^5/_{10}$ mm Stärke teils in Elfenbein-, teils in Knochenimitation zu vollständigen Einbänden oder nur als Auflagen (Neueste Erfind. 1892, 297).

FAIRFAX (D. P. 61462) stellt plastische Massen aus geschwefelten Oelen und Pyroxylin zum Ueberziehen von Geweben, Papier, Leder her in folgender Mischung: 31·8 l Butylacetat, 13·6 l Petroleum, 6·8 kg Pyroxylin, 13·6 bis 18·1 kg geschwefeltes Oel, 0·45 bis 0·9 kg Färbemittel. Bei Zusatz von Kampher soll das Product sich auch als Ersatz für Kautschuk eignen.

Zur Herstellung einer formbaren Schmelzmasse löst man nach GÜTTLER (D. P. 56946) feste Nitrokohlehydrate (Nitroverbindungen der Cellulose, der Zucker-, Stärke- und Gummiarten) in geschmolzenen, bei gewöhnlicher Temperatur festen Nitrokohlenwasserstoffen: Di- oder Trinitro-Benzol, -Toluol oder -Phenol, Mono-, Di- oder Trinitro-Naphtalin und giesst die Schmelze in Formen. Sie erstarrt in denselben zu einer harten Masse (genannt „Plastomenit"), welche sich giessen, schneiden, abdrehen, walzen und pressen lässt. Man kann die Masse mit färbenden Stoffen versetzen, oder mit sauerstoffreichen Salzen, um Explosivstoffe zu gewinnen, welche zum Teil rauchschwach oder gänzlich rauchfrei sind. Für einen dem Melinit ähnlichen Explosivstoff schreibt der Erfinder 1 Tl. Collodiumwolle, 5 Tle. Dinitrotoluol und Pikrinsäure oder 1 Pikrate vor.

Ein Ersatzmittel für Knochen oder Celluloid stellt CALLENDER (Engl. P. 12375) wie folgt her. Durch Behandlung mit Borax oder Ammoniak gelatinös gemachtes Caseïn wird innig mit einer Säure oder der wässerigen Lösung eines Eisen-, Blei-, Zinn-, Zink- oder Kupfer-Salzes gemischt und die Mischung erhitzt.

Erwähnt seien hier noch: GRUPE (Franz. P. 217065), Neuerungen in der Fabrikation des Celluloids; der Pyroxylin-Firniss von HALE (Ver. St. P. 471422) und die Herstellung eines Celluloid-Sprengstoffes von NOBEL (Ver. St. P. 456508).

3. Rauchschwaches Schiesspulver.

THIEL (Gewerbfl. 1891, 193) bespricht die Gründe, welche zur Verdrängung des Schwarzpulvers durch die neuen Schiesspulver[1]) führten, welche anfangs langsam verbrennen, später rasch viel Gas liefern, um eine grosse Mündungsgeschwindigkeit zu erzielen.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 155.

Die möglichst vollkommen nitrirte Schiesswolle wird in Holländern, wie bei der Papierfabrikation üblich, gemahlen, möglichst rein ausgewaschen und dann in Essigäther oder in Mischungen, welche diesen enthalten, gelatinirt. Die gelatinirte Masse wird in Knetmaschinen innig durch einander gemengt, dann unter Kalanderwalzen zu dünnen, durchscheinenden Platten ausgewalzt und getrocknet. Aus diesen Platten wird schliesslich das Pulver selbst in Form kleiner viereckiger Blättchen ausgeschnitten oder auch in Form linsenartiger Körper ausgestanzt. Ein besonderer Trockenprocess entfernt den in der Fabrikation verwandten Essigäther fast vollkommen, so dass das fertige Product kaum noch nach Aether riecht. Nach dem Körnen (Auschneiden der Blättchen u. dergl.) schleift ein Rolliren mit Graphit die beim Schneiden rauh gebliebenen Kanten ab, damit eine zu rasche Fortpflanzung der Entzündung von Korn zu Korn vermieden werde. Die Platten für kleinkalibrige Infanteriegewehre sind etwa 0·3 mm stark, die für Geschütze etwa von 0·7 mm an aufwärts; die einzelnen Blättchen erhalten ebenfalls beim Gewehrpulver kleinere (etwa 1·3 mm), beim Geschützpulver grössere Seitenlängen (etwa von 3 mm ab).

Das auf diese Weise hergestellte Militärpulver zeigt nun infolge der ungemein starken Verdichtung, welche die Schiesswolle durch Lösung und nachherige Pressung erlitten hat, eine so bedeutende Verlangsamung seiner Entzündung und Verbrennung, dass es nur da verwendet werden kann, wo infolge der langsamen Vorbewegung des Geschosses im Rohr Temperatur und Druck allmälig so anschwellen, dass nunmehr die durch diese beiden Umstände stark beeinflusste Gasentwickelung eine sehr intensive wird, d. h. also bei langen und dadurch verhältnismässig schweren und infolge der Reibung im Lauf nur langsam sich vorbewegenden Geschossen, wie sie bei Geschützen und kleinkalibrigen Militärgewehren üblich sind.

Eine Hauptaufgabe der Fabrikation besteht darin, das Pulver vollkommen gleichmässig und gegen die Einflüsse der Witterung unempfindlich zu machen; in dieser Beziehung glauben unsere Staatsfabriken eine ganz besonders wirksame, selbstverständlich geheim gehaltene Fabrikationsmethode zu besitzen, ein Anspruch, den natürlich die Privatpulverfabriken ebenfalls erheben.

Bei dem Verfahren zur Herstellung gekörnter Nitrocellulose zu Schiess- und Sprengzwecken von Pieper (D. P. 57399) wird die durch Kneten mit einem Lösungsmittel wie Essigäther, Aethyläther, einer Lösung von Kampher in Aether oder Aetheralkohol u. a. m. vollständig gelatinirte Nitrocellulose bezw. eine Mischung derselben mit anderen Substanzen, während sie noch das zu ihrer Gelatinirung benutzte Lösungsmittel enthält, mit einer warmen Flüssigkeit, z. B. Wasser von 60°, oder Wasserdampf unter fortwährendem Rühren behandelt. Hierdurch wird nach wenigen Minuten eine vollständige Zerteilung der Gelatine in Körner erreicht.

Zur Entfernung des Lösungsmittels wird nunmehr die gekörnte Nitrocellulose mit einer heissen Flüssigkeit oder einem Dampf, welche Stoffe die

Nitrocellulose weder zu lösen noch chemisch zu verändern im Stande sind, und deren Temperatur über dem Siedepunkt des Lösungsmittels gehalten wird, z. B. Wasserdampf, behandelt, infolge dessen das Lösungsmittel verdampft, ohne dass auf den Körnern, wie bei dem bisherigen Trockenverfahren durch trockene Hitze bei atmosphärischem Druck oder im Vacuum, eine die Brauchbarkeit behindernde Kruste gebildet wird. Das verdampfte Lösungsmittel wird durch Condensation gewonnen.

Die von Anderson (D. P. 57427) angegebene Vorrichtung zum Schneiden in Stücke und Ausgeben von rauchlosem Schiesspulver oder anderem plastischen Material, welches durch ein Pressloch zum Strang geformt ist, besteht aus einem endlosen, in passenden Abständen mit Messern besetzten Transportbande, auf welches der endlose Strang des plastischen Materials gelegt und von welchem er unter einer Rolle hindurchgeführt wird. Zwischen den Messern des endlosen Bandes und der Rolle ist nur grade so viel Spielraum vorhanden, dass die Messer vorbeigehen können, ohne die Rolle zu berühren. Infolge dessen wird der Strang, der auf dem Band und auf den Schneiden der Messer liegt, beim Passiren der Rolle von dieser auf die Messer niedergedrückt und dadurch zerschnitten.

v. Brank giebt seinem im D. P. 53420[1]) beschriebenen rauchschwachen Schiesspulver einen Zusatz von etwa $1^1/_2$ Tl. Traganth oder einem anderen Gummi in Lösung von etwa 40 Tln. Essigsprit, um bei der Bereitung die Explosionsgefahr zu verringern, indem die Gummilösung die Körnchen des chlorsauren Kalis umhüllt. Das Hexenmehl wird fortgelassen bei solchem Pulver, welches für Schusswaffen grossen Kalibers und für Sprengzwecke verwendet werden soll (D. P. 57732).

Zur Darstellung eines rauchlosen Sprengstoffes behandelt man nach v. Dahmen (D. P. 58682) die hochsiedenden Grenzkohlenwasserstoffe der Steinkohlen- und Braunkohlenteerdestillation, sowie die der Petroleumraffinerie vom spec. Gewicht 0·86 und höher mit hochgradiger Salpetersäure. Das entstandene Product wird hierauf mit Ammoniumnitrat, Kali- oder Natronsalpeter und Naphtalin innig vermischt.

Von sonstigen Patenten über rauchloses Schiesspulver seien noch erwähnt: Französische Patente: Thorn, Westendarp u. Pieper (208796), Moschek und Brunner (212565), A.-G. Dynamit Nobel (212649 u. 212650), Schnebelin (217540), Schenker (217785), ferner als italienische Patente (nach Chem. Z. 1891, 1905) ein solches von Menzani, Bologna, und ein weiteres von Boschieri und Pellagri, Bologna (beide vom 3. Quartal 1890).

4. Nitroglycerinsprengstoffe.

a) Nitroglycerin. Nach Schenkel (Z. angew. Ch. 1891, 505) wurden fabricirt:

1868 etwa	220 Ctr. Dynamit	1874 etwa	62000 Ctr. Dynamit
1870 „	8500 „ „	1876 „	100000 „ „
1873 „	41000 „ „	1886 „	200000 „ „

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 157.

Neuerungen in der Fabrikation von Nitroglycerin liegen von Mitting (Ver. St. P. 457002), in der Reinigung von California Explosive Co. (Engl. P. 11326) vor. Mit industriellen Anwendungen von Nitroglycerinlösungen beschäftigt sich ein Patent von Chuloppin (Belg. P. 94774).

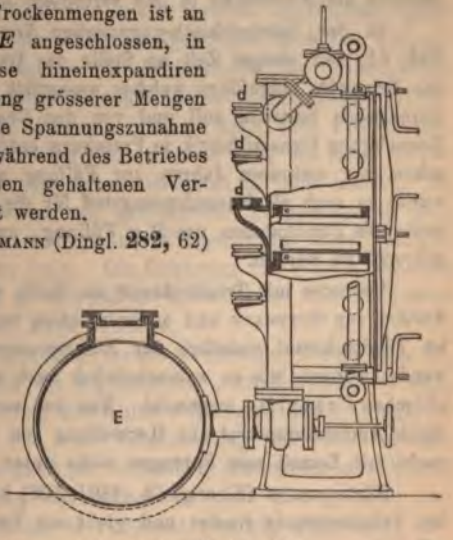
b) Sprenggelatine und Dynamit. Bei dem Verfahren zur Darstellung von Sprengölen und Dynamiten von Wohl (D. P. 58957) wird Glycerin mit concentrirter Schwefelsäure event. unter Zugabe von Methyl-, Aethyl-, Isobutyl-, Isoamylalkohol oder Gemengen derselben auf 130° bis 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Ganze nitrirt. Durch die Gegenwart der hierbei entstehenden sehr zähflüssigen Salpetersäureäther der gebildeten Polyglyceride wird auch bei starker und andauernder Kälte ein Krystallisiren des beigemengten Trinitroglycerins unmöglich gemacht, während durch die Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes infolge der event. gebildeten Salpetersäurealkyläther der vorhandene Sauerstoff völlig augenutzt wird.

Als Absorptionsmittel für Nitroglycerin wendet Brown (Ver. St. P. 466900) ein Gemisch von Natronsalpeter, Magnesia, Leim und Holzstoff an.

5. Neue Apparate der Sprengstofftechnik und neue Sprengstoffe.

Der Vacuumtrockenapparat für Explosivstoffe von Passburg (D. P. 56330) ist mit mehreren Sicherheitsvorrichtungen ausgestattet. Als Sicherung gegen die Gefahr des Zerspringens des Apparates bei Entzündung kleiner Trockenmengen ist an demselben ein leeres Gefäss *E* angeschlossen, in welches die entwickelten Gase hineinexpandiren können, während bei Entzündung grösserer Mengen durch die hierdurch entstehende Spannungszunahme die seitlich angebrachten und während des Betriebes durch das Vacuum geschlossen gehaltenen Verschlussdeckel *d* aufgeschleudert werden.

Fig. 74.



Ammonit ist nach Guttmann (Dingl. 282, 62) ein alter Bekannter. Ursprünglich hiess es Favier's *Explosiv*, dann wurde es als *Miner's safety explosive* in England concessionirt, und jetzt hat man den Namen auf Ammonit umgeändert. Nach dem Génie civ. (1891, 241) werden in Frankreich jetzt fünf Typen erzeugt:

1. Grisounite für Flöze (Explosionswärme 1480°)	Ammoniumnitrat	95·5
	Trinitronaphtalin	4·5
2. Grisounite für Gestein (Explosionswärme 1785°)	Ammoniumnitrat	92·0
	Dinitronaphtalin	8·0

3. Favier's Pulver No. 1	Ammoniumnitrat	87·0
	Dinitronaphtalin	13·0
4. Favier's Pulver No. 2	Ammoniumnitrat	44·0
	Natriumnitrat	40·0
	Dinitronaphtalin	16·0
5. Favier's Pulver No. 3	Natriumnitrat	75·0
	Mononitronaphtalin	25·0

Type No. 3 giebt die besten Resultate.

Zur Herstellung von gegen Stoss, Schlag und Reibung unempfindlichem Schiesspulver werden nach Westendarp und Pieper (D. P. 58379) die Nitroverbindungen von Phenol, Kresol, Naphtol oder aromatische nitrirte Säuren mit Barium- oder Strontiumcarbonat, -Oxyd oder -Hydrat neutralisirt und mit soviel Barium- oder Strontiumnitrat als Sauerstoffträger innig vermischt, als zur vollkommenen Verbrennung des Kohlenstoffs nötig ist. Das Gemisch wird hierauf mit einer Lösung von Weichharz, Wachs, Ceresin, Stearin oder Paraffin verarbeitet, dann gepresst und endlich gekörnt. Durch Anwendung der Barium- bezw. Strontiumsalze an Stelle von Kali-, Natron- und ähnlichen Salzen wird eine Wasseranziehung und infolge dessen eine Zersetzung des Pulvers vermieden.

Um Nitrostärke in eine zum Reinigen, Stabilisiren etc. besonders geeignete Form zu bringen, führt die Actiengesellschaft Dynamit Nobel in Wien (D. P. 57711) die in Salpetersäure gelöste Stärke in zerstäubtem Zustande in ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure ein und fällt dadurch die Nitrostärke in fein verteiltem Zustande aus.

In der österreichisch-ungarischen Armee ist nach Guttmann (Dingl. 282, 61) seit einiger Zeit an Stelle des Dynamites ein neuer Sprengstoff, das Ecrasit, eingeführt, welches wesentlich aus dem Ammonsalze des Trinitrokresols bestehen soll und von den Chemikern Kubin und Siersch der Nobel'schen Dynamitfabrik in Pressburg entdeckt wurde. Das Ecrasit wurde schon vor mehreren Jahren zur Füllung von Granaten verwendet. Nun wurde es auch als Normalsprengstoff für die Genietruppe eingeführt, jedoch bedarf es Zündhütchen von 2 g Füllung, um mit Sicherheit zur Explosion gebracht zu werden.

Versuche mit Trinitrokresol an Stelle von Trinitrophenol (Pikrinsäure) wurden von Guttmann und anderen schon vor 6 Jahren gemacht, und seither ist Trinitrokresol mehrfach zur Zusammensetzung von Explosivstoffen verwendet worden, wie es wahrscheinlich auch einen Hauptbestandteil des französischen Cresylite ausmacht. Man hat auch um dieselbe Zeit Pikrinsäure durch Ammoniumpikrat zur Herstellung von Granaten ersetzt. (Ueber Versuche mit Ecrasit zum Sprengen siehe unter „Sprengtechnik").

Häussermann (Z. ang. Ch. 1891, 508) hat die explosiven Eigenschaften des Trinitrotoluols studirt und giebt ein Verfahren an zur Herstellung von α-Trinitrotoluol (ib. S. 661).

Lundholm und Hosie (Engl. P. 7301) stellen neue Sprengstoffe her durch Combinirung von Anilin oder einem anderen Amin mit Nitrocellulose,

Nitrooxycellulose, Nitrohydrocellulose oder einem Gemisch derselben. Oxydationsmittel, sowie andere modificirend wirkende Substanzen können beigemischt werden.

Die neuen Sprengstoffe von Ryves (Engl. P. 298) bestehen aus einem Gemisch von Nitrocellulose und Cellulose mit Nitroglycerin, Ricinusöl und Magnesiumcarbonat. Man kann Oxydationsmittel (Kali-, Natron-, Ammoniak-, Baryt-Salpeter) und verschiedene Kohlenwasserstoffe (Naphtalin, Paraffin, Vaselin) zusetzen.

6. Waffen- und Sprengtechnik.

a) Waffen- und Militär-Sprengtechnik. Ueber die kriegschirurgische Bedeutung der neuen Geschosse hielt v. Bardeleben einen Vortrag. Danach ist in einem zukünftigen Kriege nicht blos eine grössere Anzahl von Verwundungen überhaupt, sondern auch eine grössere Zahl unmittelbar und sofort tödtlicher Verwundungen zu erwarten als bisher. Dagegen wird die Heilung der Verwundeten gegen früher steigen. Ausgedehnte Zersplitterungen der Knochen werden seltener, engere Schusscanäle, welche der Verunreinigung weniger zugängig sind, werden häufiger sein.

Im Gegensatze hierzu steht eine Rede des Wiener Chirurgen Billroth über die Wirkung der neuen Handfeuerwaffen, welche mit den vom Militärarzt Dr. Habart in seiner Flugschrift „Die Geschossfrage der Gegenwart" gezogenen Schlussfolgerungen übereinstimmt.

Nach Habart können infolge der relativ grossen specifischen Querschnittsbelastung und Energie der Stahlmantelgeschosse noch bei Auftreffgeschwindigkeiten geringeren Grades die Widerstände des menschlichen Körpers bewältigt und Eingeweideverletzungen tödlichen Charakters hervorgebracht werden. Die Zone der tödlichen Schüsse misst über 4 Kilometer. Die Wirkungszone der Handfeuerwaffen reicht also so weit, wie sonst die der Kanonen. Die Durchschlagskraft der neuen Geschosse ist eine enorme. Es ist kein Zweifel, dass beim Feuern auf geschlossene Truppenmassen eine ganze Reihe von hintereinander aufgestellten Kriegern von einem einzigen Geschosse durchschossen werden kann. Die Erfahrung hat gelehrt, dass ein 8-Millimeter-Geschoss, nachdem es eine 140 cm dicke Schicht Erdreich (einen Damm) passirt hatte, noch einen Mann verletzte.

Ueber die heutigen Kriegswaffen spricht Guttmann (Dingl. **281**, 97, 126 u. 148). Es ist nicht blos die Eigenschaft, „rauchschwach" zu sein, welche die Staaten zur Einführung des neuen Collodiumpulvers zwingt, es ist vielmehr die Eigenschaft, bei einer Verminderung des Pulverladungsgewichtes die Anfangsgeschwindigkeit der Geschosse beträchtlich zu erhöhen, ohne eine grössere Gasspannung im Laufe, also ohne eine grössere Anstrengung desselben herbeizuführen; es verbrennt nämlich, nachdem es entzündet ist, nicht plötzlich unter Aeusserung einer stossweisen Wirkung, sondern mehr nach und nach, und es erlaubt somit, einen steileren Drall anzuwenden, als er beim alten Schwarzpulver möglich war. Die Anfangs-

geschwindigkeiten sind bei allen neu eingeführten Gewehren (mit Ausnahme des Schweizer Gewehres) jetzt schon auf 600 m und mehr gestiegen, während sie bei den Gewehren vor zehn Jahren nur 400 bis 450 m betrugen. Infolge dessen hat die Krümmung der Flugbahn stark ab- und die Gestrecktheit zugenommen. Nach einigen Angaben soll die grösste Schussweite bei dem französischen Gewehr 3200 m, beim deutschen Gewehr 3800 m, beim österreichischen 4000 m betragen.

Wie leicht begreiflich, gab diese Umwandelung der Infanteriewaffe auch den Artilleristen zu denken. Der preussische Generalmajor Wille sprach sich in seinem Buche „über das Feldgeschütz der Zukunft" dahin aus, dass die Umwandelung der Feldartillerie nach demselben Princip: Verringerung des Kalibers, Erhöhung der Geschoss- und Feuergeschwindigkeit, nur noch eine Frage der Zeit sei und hauptsächlich von dem Bau einer zweckmässigen Laffete in der Art der Gruson'schen abhänge.

Die verhältnismässig kleinkalibrigen Schnellgeschütze von 10, 12 und 15 cm durchbohren Panzer von 50 cm Dicke, thun es also den viel schwereren älteren Geschützen gleich. Derartige Geschütze besitzen die Flotten aller Seestaaten bereits. Das französische Canet'sche 10-Centimeter-Schnellfeuer-Geschütz schleudert Geschosse von 40 kg und vermag in der Minute zehnmal zu feuern. Die Anfangsgeschwindigkeit beträgt, bei Anwendung des Cordit genannten rauchlosen Pulvers, angeblich 750 m.

Die endgültige Einführung von Brisanzgranaten ist nach Guttmann (Dingl. **281**, 148) in Frankreich und Deutschland vollzogen, in Oesterreich-Ungarn für den Kriegsfall vorbereitet. Die französische Brisanzgranate soll mehr für eine minenartige Wirkung construirt sein, dünne Wände haben, um eine grosse Sprengladung aufzunehmen, die deutsche mehr auf eine Wirkung durch Sprengstückchen berechnet sein. Die Füllung wird in Frankreich „Mélinite" genannt, in Deutschland dient dazu jetzt Pikrinsäure. (Es haben wahrscheinlich die bei Dynamit oder Schiesswolle gebrauchten Kapseln nicht ausgereicht, vielleicht auch nicht den Stoss der Pulvergase im Rohre ausgehalten, und es scheint die Erfindung eines solchen „Detonateurs" viel Schwierigkeiten hervorgerufen zu haben.)

Die Offensiv-Torpedos sind nach Höber (Stein der Weisen 1892, 33) in zwei Hauptgruppen zu teilen, nämlich solche, die von einem Fahrzeuge bis in die unmittelbare Nähe eines feindlichen Schiffes gebracht werden müssen, und solche, die sich selbstthätig gegen das Ziel bewegen. Zur ersten Gruppe gehören der Spieren-Torpedo, über dessen Wert die Ansichten auseinandergehen, und der Harvey'sche Schlepptorpedo. Von der andern Gruppe sind erwähnenswert die von Ericson, Lay, Smith und Howell erfundenen, oft sehr complicirten und teueren Apparate.

Der verbreitetste als „Fischtorpedo" bekannte Zerstörungsapparat wurde 1867 von dem Engländer Whithead in Fiume construirt und seither oftmals verbessert. Bei einer Länge von 4 bis 9 Meter und bei 30 bis 50 cm grösstem Durchmesser und 200 bis 400 kg Gesamtgewicht besteht das Innere

des „Fisches" aus vier Hauptabteilungen: In der vorderen befindet sich die Zündvorrichtung und dann die Ladung, welche aus 15 bis 35 kg nasser Schiesswolle besteht. Der Zünder functionirt beim Stoss des Torpedo gegen einen Schiffsboden, doch wird die beim Lanciren arretirte Zündvorrichtung erst ausgelöst, sobald die Schraube eine bestimmte Zahl von Umdrehungen gemacht hat. — In der zweiten Abteilung liegt der Horizontal-Steuerapparat. Es ist der genialste Teil des ganzen Apparates, dessen Geheimhaltung Whitehead beim Verkaufe seiner Erfindung (für 200000 Gulden) sich ausbedingt. Dieser Steuerapparat erlaubt es, den Torpedo aus einer beliebigen Höhe oder Tiefe über oder unter dem Wasser zu lanciren — stets wird der Torpedo selbständig die Tiefe, auf welche man den Apparat eingestellt hat, aufsuchen, was insofern ein grosser Vorteil ist, als man beim Lanciren nur mehr auf exacte Seitenrichtung Bedacht zu nehmen braucht. — Der dritte Teil ist ein aus starkem Stahl hergestelltes und auf 100 Atmosphären geprüftes Reservoir, in welchem sich die comprimirte Luft unter einem Drucke von 60 bis 70 Atm. befindet. — Zu der vierten Abteilung, die den Motor, eine kleine dreicylindrige Maschine, enthält, gelangt die Luft durch einen Luftverteilungsapparat, der nur einen Druck von 10 bis 30 Atm. durchlässt, so dass die Luft nicht plötzlich, sondern nach und nach verbraucht wird, also die Geschwindigkeit des Torpedos während seines ganzen Laufes constant bleibt.

In England hat man Torpedokanonen construirt, aus welchen der Torpedo einfach mit Luftdruck oder Schiesspulver in's Wasser hinabgeschossen wird. Der einfachste Apparat ist aber der von Whitehead erfundene Hand-Lancirapparat; derselbe besteht nur aus einem Führungsrohr, welches über Bord in's Wasser gelassen werden kann, und aus welchem dann der Torpedo ohne irgend eine Anwendung von Druck, lediglich nur durch die Wirkung seines Motors hinausläuft.

Bei dem Geschoss mit brisanter Sprengladung von Mautner von Markhof (D. P. 57819) ist die Innenwandung desselben mit Einsätzen aus einem Material von möglichst geringer Elasticität (z. B. Blei) versehen, um zu verhindern, dass die beim Abfeuern im Geschosskörper entstehenden Schwingungen auf die Sprengladung übertragen werden.

b) Civilsprengtechnik. Ueber Schiessarbeit in Schlagwetter-Gruben berichtet Lohmann (Z. Bg. H. u. S. W. 1891, 183; Chem. Z. Rep. 1891, 357). Die Versuche wurden bis Juni 1891 in Grube König bei Neunkirchen angestellt. Frühere Beobachtungen[1]) haben die von der preussischen Schlagwetter-Commission nachgewiesene Gefährlichkeit des Schwarzpulvers bestätigt, dagegen die von der Commission angenommene hohe Sicherheit brisanter Sprengstoffe als solcher, und die Ansicht, nach welcher die Sicherheit eines Sprengstoffes gegenüber Schlagwettern und Kohlenstaub[2]) gleichmässig mi seiner Brisanz zunehmen sollte, als irrtümlich erwiesen.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **10**, 195. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 166 (Bielefeldt's Abhandlung).

Um ein Pulver herzustellen, das bei seiner Explosion weniger heisse Explosionsgase ergebe als das gewöhnliche Schwarzpulver, wurde in letzterem die Kohle durch Ammoniumoxalat ersetzt. Es zeigte sich indess, dass hierdurch das Pulver Sprengkraft verliert, ehe der nötige Grad der Sicherheit erreicht wird. Ferner wurden Versuche mit Seidler's Sprengstoffen (D. P. 46205) [1]) angestellt. Geprüft wurden Diazonaphtalinmonosulfosäure und Diazobenzolsulfosäure. Trotz ihres günstigen Verhaltens gegenüber Schlagwetter und Kohlenstaub erscheint die Verwendung dieser Stoffe als Sprengmittel ausgeschlossen, da der erstgenannte bei der Zersetzung einen dicken Qualm mit unerträglich stechendem Geruch nach schwefliger Säure liefert, während der letztere nur eine äusserst geringe Wirkung zeigt.

Versuche mit gewöhnlichem Guhr-Dynamit, Sprenggelatine und Gelatine-Dynamit zeigten wieder, dass eine unmittelbare Berührung des Sprengstoffes mit Kohlenstaub die Zündungsgefahr erhöht, und dass auspfeifende Schüsse im allgemeinen gefährlicher sind als explodirende freiliegende Patronen. Von den Sicherheits-Sprengstoffen sind die Wasserpatronen und der Wasserbesatz ohne Schwierigkeiten anwendbar und bieten eine hohe Sicherheit. Von Wetterdynamiten (Zumischung krystallwasserhaltiger Salze zu Dynamit) zeigten der Ammoniumoxalat-Wetterdynamit (45 Proc. oxalsaures Ammon, 15 Proc. Natronsalpeter, 40 Proc. Sprengöl mit Kieselguhr) und Bicarbonat-Wetterdynamit (Kieselguhr-Wetterdynamit mit 35 Proc. doppeltkohlensaurem Natron) die erwartete Sicherheit im vollsten Maasse. Immerhin ist die Anwendung der Wetterdynamite insofern nicht richtig, als durch die Beimengungen ein grosser Teil der Wirkung des explodirenden Sprengöls auf Nebenarbeit verbraucht wird. Ein Bittersalz-Wetterdynamit findet Absatz in Belgien und England.

Unter dem Namen Carbonit sind verschiedenartig zusammengesetzte Sprengstoffe in den Handel gebracht worden. Der für Schlagwetter-Gruben bestimmte Carbonit ist ein salpeterhaltiger Dynamit mit Zumischung von Cellulose, Stärke, Zucker. Eine Carbonitanalyse aus dem Jahre 1888 ergab in Proc.: Nitroglycerin 17·76, Nitrobenzol etc. 1·70, Soda 0·42, Kalisalpeter 34·22, Bariumsalpeter 9·71, Cellulose 1·55, Rohrzucker 34·27, Feuchtigkeit 0·36. Der Carbonit zählt zu den Sprengstoffen von sehr hoher Sicherheit, indess ist in den Schwaden giftiges Kohlenoxyd enthalten, das diesen sogar selbst brennbar bis explosiv machen kann.

Die Sprengel'schen Explosivstoffe sind aus einer Vereinigung verbrennlicher organischer Substanz mit verbrennend wirkendem unorganischen Sauerstoffträgern gebildet. Sicherheits-Sprengstoffe dieser Gruppe, wie Securit, haben Aussicht, sich in Schlagwetter-Gruben immer mehr einzubürgern. Ein besonderer Vorzug des Securits, Roburits, sowie des Sprengstoffes Favier gegenüber den Dynamiten ist, dass diese Sprengstoffe nicht gefrieren und in ihrer ganzen Handhabung ganz ungefährlich sind. Bei Anwendung der-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 11, 185.

selben muss man allerdings kräftigere Sprengkapseln als bei Kieselguhr-Dynamit und Kieselguhr-Wetterdynamit benutzen. Schlechte Ergebnisse bezüglich der Leistung sind in der Regel auf Minderwertigkeit der benutzten Sprengkapseln oder auf Aufbewahrung der Sprengstoffe an feuchten Orten zurückzuführen. Securit besteht jetzt aus Dinitrotoluol, Ammoniumsalpeter und Kalisalpeter. Seine Sicherheit lässt nichts mehr zu wünschen übrig. Der Roburit[1]) ist nichts anderes als ein securitartiger Sprengstoff und ebenfalls sehr sicher. Der Favier'sche Sprengstoff[2]) kam in drei Sorten zur Verwendung, als „Explosiv Favier", bestehend aus 88 Proc. Ammonnitrat und 12 Proc. Binitronaphtalin, als „Antigrisou Favier", bestehend aus 90 Proc. der ersten Sorte und 10 Proc. Ammoniumchlorid, sowie endlich als Sprengstoff für Steinbrüche etc. ohne Schlagwetter. Diese dritte Sorte besteht in ihrem comprimirten Teile aus 79 Proc. Natriumnitrat und 21 Proc. Binitronaphtalin, in ihrem mehligen Teile aus der erst erwähnten Sorte. Die Versuche des Verf. ergaben, dass die Sorten 1 und 2 hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber Kohlenstaub und Schlagwettern den schwersten Bedingungen, welche gestellt wurden, genügen.

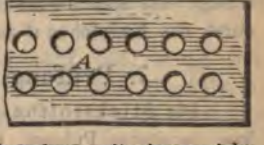
Während der Hellhofit[3]) wegen seines Gehaltes an concentrirter Salpetersäure eine weitere Verbreitung nicht finden konnte, hat sich die Fabrikation derjenigen Sprengstoffe aus der Sprengel'schen Gruppe, zu denen an Stelle der flüssigen Salpetersäure feste Salpeterarten und als organische Substanz nitrirte Teerderivate verwendet werden, immer mehr vervollkommnet. Diese Sprengstoffe können von durchaus hinreichender Sicherheit hergestellt werden.

Als gefahrlose Zündungen in Schlagwettergruben sind die elektrische Zündung, Reibungszünder, Schlagzünder und die Lohmann'sche Zündschnur mit gefahrloser Füllung namhaft zu machen. In Grubenräumen mit Kohlenstaub kann man die genannten Sicherheitssprengstoffe und die gewöhnliche Zündung mit Zündschnur oder Halm anwenden. Sonst aber wird man selbstverständlich das billigere Schwarzpulver statt der Sicherheitssprengstoffe gebrauchen.

Einen Apparat zum Anzeigen von Schlagwettern erfand Shaw (J. Gasbel. 1892, 44).

Bei dem Verfahren zur Herstellung elektrischer Zünder von Ward und Gregory (D. P. 56408) werden in die verticalen Durchbohrungen der Platte *A* die Metallstöpsel *g*, Fig. 76, welche an ihren haubenförmig gestalteten Köpfen mit kleinen Höhlungen für die Enden der Leitungsdrähte *E* versehen sind, eingeschoben, so dass das haubenförmige Köpfchen nach oben gerichtet ist und über demselben in der verticalen Durchbohrung noch etwas Raum frei bleibt. Dieser letztere wird sodann mit einem nicht

Fig. 75.



[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 208; 10, 193; 11, 184; 12, 174; 13, 166. — [2]) Techn.-chem Jahrb. 13, 168. — [3]) Techn.-chem. Jahrb. 7, 154; 8, 190.

leitenden Material, z. B. einer Mischung von Schlämmkreide und Leim oder Gummi, ausgegossen. Nachdem diese Masse erstarrt ist, werden die Stöpsel nach oben gestossen und die mit obiger Mischung versehenen Drähte herausgenommen. Sie tragen dann an dem nicht leitenden Teil *B* eine runde Höhlung mit den beiden in dieselbe hineinragenden, von einander isolirten Drahtenden (Fig. 77). Diese Höhlung wird dann mit Zündsatz angefüllt, worauf der Zünder noch eine schützende bezw. isolirende Umhüllung aus der obengenannten Mischung von Schlämmkreide und Leim etc. erhält. Vor dem Gebrauch muss die Drahtschlinge *E* aus einander geschnitten werden. Nach dem D. P. 58374 derselben Erfinder ist in die Glasröhre *a* (Fig. 78) einerseits die Drahtschleife *b* eingeschmolzen, die beim Gebrauch bei *c* zerschnitten wird. Nach dem Einbringen der Zündmasse wird die Glasröhre am anderen Ende zugeschmolzen oder mit Wachs, Kautschuk u. dergl. dicht verschlossen.

Fig. 76.

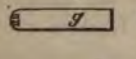


Fig. 77.

Fig. 78.

Um Patronen für Knallgasfüllung mit dichtem Verschluss aus Glas herstellen zu können, ändert Ochse die Verschlussvorrichtung seines D. P. 50861[1]) in folgender Weise ab, Fig. 79. An der Stelle, wo das Ende der Patrone mit einem Innengewinde versehen ist, in welches der das Abschlussventil enthaltende Körper eingeschraubt ist, endigt die Glaspatrone *a* unten in einem Aussengewinde, in welches der glatte, nur oben mit Gewinde und als Spitze mit einem abgeschliffenen Glasconus versehene Ventilkörper *cd* eingeschraubt wird.

Fig. 79.

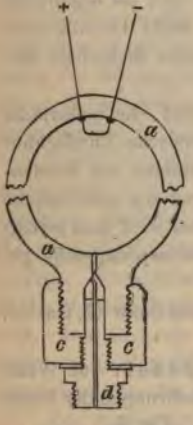
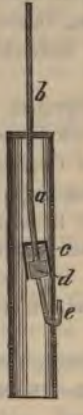


Fig. 80.



Bei der Percussions-Zündvorrichtung für Sprengschüsse von Norbes (D. P. 58085), Fig. 80, geht der Draht *b* durch den durchlochten Boden eines Zündhütchens *c*, trägt daselbst ein Knöpfchen *d* und endigt in einem, in der Wandung der Patronenhülse befestigten Haken *e*. Zieht man an dem Draht *b*, so schlägt das Zündhütchen auf den Boden der Patronenhülse auf und wird durch das Knöpfchen *d* zur Detonation gebracht.

7. Prüfung und Chemie der Sprengstoffe.

Die Stickstoffbestimmung in den rauchschwachen, aus Nitrocellulose bereiteten Pulvern, Gelatinen kann nach Horn (Z. angew. Ch. 1892, 200) mit grosser Genauigkeit mit dem Nitrometer vorgenommen werden, da

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **12**, 172.

das Lösen der lockeren, gemaischten und gesiebten Schiessbaumwolle in der concentrirten Schwefelsäure rasch und vollkommen vor sich geht. Schwieriger ist die Auflösung irgend einer Gelatine oder des alkoholischen Extractes einer Nitrocellulose zu bewerkstelligen; das Lösen in Schwefelsäure unter continuirlichem Rühren der Masse mit einem starken Platindraht erfordert eine sehr lange Zeit, wobei merkliche Verluste an Stickstoff eintreten. Die Durchführung der Stickstoffbestimmung in dem fertigen, aus Nitrocellulose bereiteten Pulver durch directes Auflösen desselben in conc. Schwefelsäure ist geradezu unmöglich.

Die allgemein übliche Methode zur Bestimmung des Stickstoffes in dem rauchlosen Pulver besteht darin, dass man die sehr harten Körper oder Plättchen in einer Mühle zerreibt und hierauf die aus der Mühle in das Pulver gelangten kleinen Eisenstückchen mit einem Magneten entfernt. Um das lästige und zeitraubende Entfernen der Eisenteilchen mit dem Magneten mittelst Handarbeit zu vermeiden, wurde vorgeschlagen, das Mahlgut auf ein treppenartig angeordnetes System von ausrückbaren Magneten fallen zu lassen, welche die Eisenteilchen zurückhalten. Da das feine Mahlgut sich noch immer schwer vollkommen in der conc. Schwefelsäure löst, so wird das Pulver, welches in dem Trichter des Nitrometers mit der Schwefelsäure vermengt wurde, ohne die vollständige Lösung abzuwarten (um keine Verluste an Stickoxydgas zu erhalten), in das Nitrometerrohr eingesogen, nachgespült und bis zur vollständigen Lösung 1 bis 2 Stunden ruhig stehen gelassen, hierauf erst die die Bestimmung zu Ende geführt. Da jedoch das Pulver während des Mahlens Feuchtigkeit anzieht, so muss in dem Mahlgute neben der Stickstoffbestimmung die Feuchtigkeit ermittelt werden.

Um die Arbeit zu beschleunigen, versieht Horn das Nitrometer statt mit cylinderförmigem Trichter mit einem Kugeltrichter, in welchem ein mit einigen Tropfen Schwefelsäure beschickter Schwanenhalstrichter mittels Kautschukstopfens steckt. Die Kugel des Nitrometers wird mit 4 bis 5 cbcm conc. Schwefelsäure, die auf etwa 30° vorgewärmt wurde, gefüllt, und durch den Tubus der Kugel bringt man 0·25 bis 0·30 g des zu untersuchenden Pulvers, welches in einem mit Fuss und Kappe versehenen Nitrometergläschen abgewogen wurde, verschliesst rasch die Kugel mit dem Glasstöpsel und wartet nun, bis sich das Pulver vollkommen gelöst hat. Die Lösung kann man durch vorsichtiges Schütteln des Apparates und schwaches Erwärmen der Kugel beschleunigen. Nach beendeter Lösung wird die Masse in das Nitrometerrohr eingesaugt, mit conc. Schwefelsäure nachgespült und wie bekannt, weiter gearbeitet.

Nach einer zweiten Mitteilung (Z. ang. Ch. 1892, 358) bringt Horn an diesem Pulver-Nitrometer oberhalb der Kugel einen Glashahn an, durch dessen weite Bohrung die Pulverkörner oder Plättchen hindurchfallen können. An den Hahn schliesst sich ein Trichter an, der zum Einfüllen der 30° warmen Schwefelsäure und zum Nachspülen dient. Man schüttet das Pulver durch den Trichter in die Kugel des Nitrometers, setzt 4 bis

5 cbcm Schwefelsäure zu, schliesst den Hahn und beschleunigt die Lösung des Pulvers durch schwaches, vorsichtiges Erwärmen der Kugel. Nach Lösung des Pulvers wird die Masse in das Nitrometerrohr eingesaugt, mit Schwefelsäure nachgespült und die Stickstoffbestimmung in bekannter Weise ausgeführt.

Lunge (Z. ang. Ch. 1892, 261), welcher darauf hinweist, dass er eine der Hors'schen ganz ähnliche Abänderung seines Nitrometers schon früher[1]) beschrieben habe, lenkt die Aufmerksamkeit der Sprengstofftechniker auf die von ihm in Z. ang. Ch. 1890, 142 beschriebene und abgebildete Form des Gasvolumeters mit besonderem Reactionsgefäss, dessen Trichter dann ebenfalls mit dem Schwefelsäureabschluss (im Schwanenhalstrichter) versehen wird. Die mit dem gewöhnlichen Nitrometer verbundenen Uebelstände verschwinden bei Anwendung eines besonderen Reactionsgefässes mit eigenem Niveaurohr, das an einer zweiten Stange des Stativs, welches auch das Gasvolumeter trägt, oder aber an einem besonderen Stative angebracht wird. Erst nach vollendeter Reaction wird das Gas in das trockene Messrohr des Gasvolumeters übergeführt und darin mit äusserster Schärfe und gleich auf 0° und 760 mm reducirt abgelesen.

In der Chem. Z. 1892, 615 wird ein Stabilitäts-Prüfungsapparat beschrieben. Bei den neueren Schiess- und Sprengstoffen (Schiessbaumwolle, rauchschwachem Pulver etc.) ist von hoher Wichtigkeit, festzustellen, wie lange sich das betreffende Product einer höheren Temperatur ohne Zersetzung aussetzen lässt, da damit ein Anhaltspunkt für die Stabilität bei gewöhnlicher Temperatur gegeben wird. Hierzu dient ein kupferner aussen vernickelter Apparat, der zu $^2/_3$ seiner Höhe mit bei 130 bis 132° siedendem Amylalkohol angefüllt wird. In den Apparat ragen ein Thermometer und drei gasdicht eingelötete Metallröhren von 34 cm Länge und $2^1/_2$ cm innerer Weite. Je 3 g Nitrocellulose oder Pulver werden in die gläsernen, ebenfalls 34 cm langen, unten rund abgeschmolzenen „Stabilitätsröhren“ gebracht und letztere mit einem Korke, der seitlich zwei bis drei Längsrinnen besitzt, verschlossen. Nun erhitzt man den Apparat, welcher ausserdem noch mit einem Soxhlet'schen Kugelkühler armirt ist. Sobald das Thermometer 130° zeigt, werden die Glasröhren in die Metallröhren des Apparates gesteckt und die Zeit notirt, die erforderlich ist: 1) zum Beginn der Zersetzung, gekennzeichnet durch schwache Rötung eines blauen Lakmuspapieres, das in bestimmter Höhe von der Probe angebracht ist; 2) zur deutlichen Bräunung des unteren Teiles der Glasröhre durch die gebildete Untersalpetersäure; 3) zur völligen Zersetzung durch die Explosion der Masse. Bei einzelnen Sprengstoffen, wie bei gut bereiteter Schiessbaumwolle, wird das dritte Stadium öfters nicht abgewartet, da bis zum Eintritt desselben eine sehr lange Zeit notwendig ist. Gute Schiessbaumwolle hält sich mindestens 1 Stunde 15 Minuten vollkommen stabil.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 212.

Die Prüfung der Pikrinsäure wird (Z. anal. Ch. 1891, 645), die Analyse des Celluloids (ebenda 1891, 243) von Förster besprochen, die der Verbrennungstemperatur von Explosivstoffen bespricht Oberstlieutenant v. Wuich in den Mitt. über Gegenst. des Art. und Gemeinwesens (1891, 67) und nach ihm Guttmann (Dingl. **282**, 62). Wuich zog in den Kreis seiner Berechnung die folgenden Explosivstoffe mit den beistehenden Zersetzungsgleichungen:

1. Schwarzpulver: $2\,KNO^3 + 3\,C + S = K^2S + 3\,CO^2 + 2\,N$ [1])
2. Pulver mit 1 Mol. Trinitrocellulose und 2 Mol. Dinitrocellulose } $C^6H^7(NO^2)^3O^5 + 2\,C^6H^8(NO^2)^2O^5 = CO^2 + 17\,CO + 10\,H^2O + 7\,N + 3\,H$
3. Pulver mit 1 Mol. Trinitrocellulose und 1 Mol. Dinitrocellulose } $2\,C^6H^7(NO^2)^3O^5 + 2\,C^6H^8(NO^2)^2O^5 = CO^2 + 23\,CO + 15\,H^2O + 10\,N$
4. Pulver mit 2 Mol. Trinitrocellulose und 1 Mol. Dinitrocellulose } $2\,C^6H^7(NO^2)^3O^5 + C^6H^8(NO^2)^2O^5 = CO^2 + 16\,CO + 11\,H^2O + 8\,N$
5. Pulver aus reiner Trinitrocellulose: $2\,C^6H^7(NO^2)^3O^5 = 3\,CO^2 + 9\,CO + 7\,H^2O + 6\,N$
6. Nobel'sches Ballistit (1 Tl. Nitroglycerin, 1 Tl. Dinitrocellulose) } $10\,C^3H^5(NO^2)^3O^3 + 9\,C^6H^8(NO^2)^2O^5 = 26\,CO^2 + 58\,CO + 61\,H^2O + 48\,N$
7. Nitroglycerin: $2\,C^3H^5(NO^2)^3O^3 = 6\,CO^2 + 5\,H^2O + 6\,N + O$

Wuich führt in seinen Berechnungen im Gegensatze zu anderen Forschern die specifische Wärme als Function der Temperatur ein. Mit Rücksicht auf Wiedemann's Versuche über Kohlensäure, wonach die specifische Wärme für je 1° um 0·000155 wächst, nimmt er diese Ziffer allgemein für die Verbrennungsproducte der Pulver an. Hieraus ermittelt Wuich die nachstehende Formel:

$$t = \frac{-c_0 + \sqrt{c_0^2 + 2\,Qr \cdot a}}{a}$$

worin c_0 = absolute specifische Wärme der Explosionsproducte;

Qr = Wärmemenge, welche 1 kg bei der Explosion abgiebt (reducirte Wärmemenge);

$a = 0{\cdot}000155$.

Werden in diese Formel die von Bunsen und Schischkoff gefundenen Werte für $c_0 = 0{\cdot}18548$ und für $Qr = 620$ Cal. eingeführt, so ergiebt sich für das Schwarzpulver als Verbrennungstemperatur $t = 1874°$.

Für die anderen Explosivstoffe (No. 2 bis 7 der obigen Tabelle) erhielt Wuich folgende Daten:

Laufende Nummer	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Gewicht des Körpers in kg . . .	0·801	1·098	0·846	0·594	4·538	0·454
Verfügbare Wärme in Cal.	806	862	914	1010	1133	1427
Specifische Wärme c_0	0·2183	0·2146	0·2121	0·2064	0·2110	0·1971
Verbrennungstemperatur	2110	2234	2329	2516	2697	3005
Abgebbare Energiemenge Er (reducirte Energiemenge in k/m) . . .	341 744	365 488	387 536	428 240	480 392	605 048
Reducirte Wärmemenge Qr^1 (vom absoluten Nullpunkt gerechnet) für Schwarzpulver 670 Cal.	866	920	972	1066	1190	1480

Nach Wuich sind die bisher angenommenen Verbrennungstemperaturen (z. B. für Schwarzpulver zwischen 3000 und 4000°) viel zu hoch. Guttmann

[1]) Vgl. die weiter unten besprochene Abhandlung von Debus mit seinen drei Hauptreactionen der Pulvermetamorphose.

(Dingl. **250**, 122) fand schon früher, dass die kleinen Pyramiden in seinem Kraftmesser oft ganz zerschmolzen, wenn sie aus weichem Stahl gemacht waren, jedoch mehrere Schüsse aushielten, wenn sie aus besonders gut gehärtetem Stahl hergestellt wurden, dass also die Explosionstemperatur nicht weit über 1600° betragen könne, jedenfalls aber unter 2000° betragen müsse.

Walke (Referat von Guttmann, Dingl. **282**, 63) hat eine Reihe von Entzündungstemperaturen von Explosivstoffen bestimmt. Zu diesem Zwecke brachte er eine Patrone aus dünnem Kupfer in geschmolzenes Zinn oder Paraffin und las die Temperatur ab, bei welcher Explosion stattfand. Er fand so als Entzündungstemperatur für

Gepresste Schiesswolle	186 bis 201°
„ „ lufttrocken	137 „ 139°
„ „ anderes Muster	186 „ 180°
„ „ getrocknet bei 65°	136 „ 141°
Collodiumwolle, lufttrocken	186 „ 191°
„ anderes Muster	197 „ 199°
Hydronitrocellulose	201 „ 213°
Nitroglycerin	203 „ 205°
Dynamit I	197 „ 200°
Sprenggelatine	203 „ 209°
„ gekamphert	174 „ 182°
Knallquecksilber	175 „ 181°
Geschützpulver	278 „ 287°
Pikratpulver von Hill	273 „ 283°
Forcite I	184 „ 200°
Atlas-Pulver (75 Proc.)	175 „ 185°
Emmensit No. 2	165 „ 177°
„ No. 3	205 „ 217°

Beachtenswert ist die von Debus (Ann. **265**, 257) aufgestellte chemische Theorie des Schiesspulvers. Er stellt für die Bildung der Hauptproducte der Pulververbrennung folgende drei einfache Reactionen auf:

(I) $4\,KNO^3 + 5\,C = 2\,K^2CO^3 + 3\,CO^2 + 2\,N^2$

(II) $2\,KNO^3 + C + S = K^2SO^4 + CO^2 + N^2$

(III) $2\,KNO^3 + 3\,C + 2\,S = K^2S^2 + 3\,CO^2 + N^2$.

Bezeichnet man $4\,KNO^3 + 5\,C$ mit P — $2\,KNO^3 + C + S$ mit Q — und $2\,KNO^3 + 3\,S + 2\,S$ mit R, dann lassen sich alle möglichen Sorten Schiesspulver von rationeller Zusammensetzung als Mischungen der Sätze P, Q und R in verschiedenen Verhältnissen betrachten. Die Eigenschaften des Schiesspulvers leiten sich von den Eigenschaften der darin angenommenen Sätze P, Q und R ab. Die Verbrennung des Schiesspulvers ist also aus der Verbrennung der in demselben angenommenen Sätze P, Q und R zusammengesetzt. P liefert die grösste Energie, Q die grösste Wärme und R die grösste Gasmenge bei Vergleichung gleicher Gewichte. P und Q verbrennen nach Gleichung I und II, dagegen besteht die Verbrennung des Satzes R aus mehreren Reactionen, deren Endresultat erst durch Gleichung III dargestellt wird.

Das Schwefelkalium des Verbrennungsrückstandes ist nicht, wie bisher angenommen, Einfach-, sondern Zweifach-Schwefelkalium.

Enthält das Pulver einen Ueberschuss an Kohlenstoff, d. h. mehr, als auf Kosten des Sauerstoffes im Salpeter zu Kohlensäure verbrennen kann, so zerlegt derselbe die Feuchtigkeit der Kohle und das beim Verbrennungsprocess gebildete Wasser. Die Pulvergase werden verhältnismässig reich an Kohlenoxyd, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff. Bei constantem Salpeter- und Schwefelgehalt wächst die Leistungsfähigkeit mit dem Kohlenstoff und bei constantem Salpeter- und Kohlenstoffgehalt vermindert sich dieselbe, wenn die Menge des Schwefels grösser wird.

Der Satz R hat vom ökonomischen Standpunkte die vorteilhafteste Zusammensetzung, wenn der Preis des Schwefels weniger als $^1/_5$ von dem des Salpeters beträgt. Demgemäs ist er zum Sprengen der Gesteine, wo sein hoher Schwefelgehalt nicht schädlich wirkt, unter Umständen zu empfehlen. Dieses theoretische Ergebnis ist in Uebereinstimmung mit einer mehrere hundert Jahre alten Erfahrung.

In Frankreich werden nach Debus zwei Sorten Sprengpulver fabricirt, eine Sorte zur Ausfuhr, eine andere zum Verbrauche im Lande. Die erstere enthält einen Ueberschuss von Kohlenstoff und Schwefel, die letztere aber hat die Zusammensetzung von Satz R.

Das in neuerer Zeit empfohlene braune (Cacao-) Pulver enthält an Stelle der gewöhnlichen Holzkohle eine dem Lignit ähnliche Substanz, welche aus 50 Proc. Kohlenstoff und 50 Proc. Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältnisse wie im Wasser besteht. Dieses Pulver verbrennt ganz nach Art des gewöhnlichen Schwarzpulvers. Kohlenstoff, Schwefel und Salpeter sind in diesem Pulver im Verhältnisse der Symbole $2\,P + Q$ gegenwärtig.

Die Fortpflanzung von Explosionen durch Luftschichten studirte Dixon (J. of Gaslighting 1892, 246), den Einfluss von Licht auf explosive Gase bespricht Warren (Chem. N. 1891, 197); Untersuchungen über die knallsauren Salze stellte Barren (Chem. N. 1891, 28) an.

Seine Studien über Stickstoff-Wasserstoffverbindungen[1]) setzte Curtius (Ber. 1891, 3341) fort. Er stellte Stickstoffalkalimetalle dar und beschrieb eine bequeme Darstellung von Stickstoffnatrium aus Benzoylazoimid. Stickstoffsilber (N^3Ag) erhielt er in centimeterlangen, mit furchtbarer Heftigkeit explodirenden Nadeln. Ebenso detonirt Stickstoffblei (N^6Pb) schon bei gelindem Erwärmen mit furchtbarer Gewalt, während Stickstoffquecksilberoxydul (N^3Hg) relativ etwas weniger empfindlich ist. Stickstoffammonium (N^3NH^4) gewann er in dem Salmiak täuschend ähnlichen Krystallen. Stickdiammonium (N^5H^5) explodirt bei Berührung mit einem weissglühenden Draht ebenfalls mit furchtbarer Gewalt.

Anhang: Zündhölzer.

Rosenkötter (D. P. 62774) stellt zur Herstellung von Stäbchen für Zündhölzer aus geschlämmtem Torfe eine feste Masse her. Man kann derselben, je nach der gewünschten Verminderung oder Vermehrung der Ent-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 172.

flammbarkeit, verschiedene Substanzen, wie Thon, Kieselguhr, Harz zusetzen. Diese Masse wird mit oder ohne Bindemittel gepresst und in Stäbchen geteilt. Jettel (Chem. Z. 1892, 670) weist angesichts des allenthalben zunehmenden Holzmangels und der Abhängigkeit unserer Zündwaarenfabrikation vom Bezuge des Aspenholzes aus Russland, Finnland und Skandinavien, wo eine erhebliche Einschränkung der Holzproduction behufs Vorbeugung unmässiger Ausnutzung der Wälder beabsichtigt ist, auf die Wichtigkeit derartiger Versuche, einen geeigneten Ersatzstoff für Aspenholz zu finden, hin.

Eine Zündholz-Einlegemaschine beschreiben Hoch und Arlow im D. P. 56173. Wolff, Tunkrahmen (D. P. 60540). Pohl (D. P. 60677) stellt bei Tunkrahmen die Stäbchen oder Latten, zwischen welchen die Steifhölzer eingeklemmt werden, aus der Länge nach gewelltem Metallblech her.

Maschine zum Bedrucken von Streichhölzern von Laubsch und Kobisch (D. P. 56657). Eine Zündholz-Schachtelfüllmaschine construirte Lundgren (D. P. 55900).

Die Herstellung von Sicherheitszündhölzern, welche mit bengalischer Flamme entzündbar sind, beschreibt Gerber (N. Erf. 1892, 5).

Ueber die mehr oder minder leichte Entzündlichkeit verschiedener im Verkehr befindlicher Sicherheitszündhölzer, ihr Nachglimmen nach Auslöschung der Flamme und ihre relative Güte stellte Schultze eingehende Versuche an (Dingl. **283**, 274). Fr. Boeckmann.

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgdrückt

Waarengattung	im Jahre 1891 die		im Jahre 1890 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Zündhölzern und Zündkerzchen . .	3 560	23 994	4 115	19 447
„ Schiesspulver	484	37 834	493	42 844

XXI. Leuchtstoffe.

1. Petroleum.

1. Allgemeines. Engler's Ansicht[1]) von der tierischen Abstammung des Petroleums findet immer allgemeinere Anerkennung, und es handelt sich bei den zahlreichen neuen Publicationen im wesentlichen nur um den inneren Ausbau der animalischen Zersetzungs-Theorie.

Zaloziecki[2]) hat seine Beiträge zur Bildung von Erdöl und Erdwachs vervollständigt. Die Ansammlung der auf Grund früher mitgeteilter Zersetzungen entstandenen Naturproducte konnte entweder durch eine trockene Destillation und deren örtlich getrennte Condensation erfolgen, oder durch eine Zersetzung mit Häufung der Zersetzungsproducte an Ort und Stelle.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **11**, 191. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 173.

Am wahrscheinlichsten ist die zweite Annahme, wonach die tierischen Fette oder eigentlich die Fettsäuren auf ihrer Ablagerungstätte allmälig abgebaut und zersetzt wurden, unter Abspaltung von Kohlensäure, in complicirte feste oder flüssige Kohlenwasserstoffe und nachträglich und allmälig zum grossen Teile in niedere Glieder verwandelt wurden mit Ausscheidung von Kohlenwasserstoffgasen, welche entweder in benachbarte Schichten entweichen konnten, teilweise jedoch durch die Undurchlässigkeit der Umgebung an dem Entweichen gehindert, infolge ihrer Spannung den Druck innerhalb des Bildungsraumes hoben, die Zersetzung event. Condensation der bereits gebildeten (ungesättigten) Spaltungsproducte beeinflussten, bezw. auch eine vollständige Dislocation des gebildeten Erdöles in andere Schichten besorgten oder dasselbe in die Poren der benachbarten Gesteine trieben.

Zaloziecki setzt eine allmälige Veränderung des tierischen Leichenmateriales unter Einfluss des Seewassers in den Meeresuferablagerungen vorerst durch Fäulnisgärung und nachträglich nach Aenderung der äusseren Bedingungen, Ueberschichtung und Luftabschluss durch die eigentliche Bituminisation voraus. Unter letzterer ist zu verstehen ein bei nicht zu hoher Wärme unter Druck und Zeiteinwirkung vor sich gehender Abbau des Fettsäuremolecüls unter Ausscheidung von Kohlensäure event. Kohlenoxyd und Spaltung in gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffreihen. Letztere unterliegen in weiterem Verlaufe secundären Veränderungen durch Condensationen und Polymerisationen, welche zur Bildung von reinen und hydrogenisirten Kohlenwasserstoffen führen. Erdöl und Erdwachs sind Zersetzungsrückstände tierischer Substanzen in ähnlicher Weise, wie Mineralkohlen Rückstände vegetabilischen Verwesungsprocesses sind, und analog diesen kann man Bituminisationsstadien, Fettwachs (Adipocire), Ozokerit (oder einen ozokeritähnlichen Zustand) und Erdöl in chronologischer Folge unterscheiden, welche mit den Verwesungsstadien, Torf (Lignit), Braunkohle und Schwarzkohle in Parallele zu stellen sind (Dingl. **280**, 133).

Ochsenius (Chem. Z. 1891, 935) nimmt an, dass das Erdöl sich aus massigen Anhäufungen von Seetieren bildete, die, unter einer luftdichten Schlammdecke begraben, den Einwirkungen von Mutterlaugensalzen anheim fielen. Zaloziecki (Chem. Z. 1891, 1203) widerspricht dieser Ansicht, Ochsenius (Ib. 1891, 1735), hebt aber hervor, dass concentrirte Chlornatriumlösungen allein aus tierischen Resten kein Erdöl machen, dass aber alle natürlichen Soolen, die doch Mutterlaugen ihr Dasein verdanken, bituminös sind.

Während Zaloziecki Engler's Untersuchungen[1]) deshalb als dem natürlichen Verlaufe nicht entsprechend ansieht, weil derselbe eine hohe Temperatur angewendet und in der Natur die Bildung des Erdöles mit keinem pyrogenen Processe zu thun habe und weil in den Druckdestillaten die aromatischen und hydrogenisirten Kohlenwasserstoffe fehlen, heben Veith und Schestopal (Dingl. **282**, 136) hervor, dass Engler seine Versuche bis 400°

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **11**, 191.

durchführte, eine Temperatur, die gewiss als eine nicht zu hohe, bei den weitgehenden Zersetzungen der Tiersubstanz, geherrscht haben muss.

Die zweite Einwendung ist insoweit nicht stichhaltig, als durch Engler neuerlich nachgewiesen wurde, dass sich im Druckdestillate Naphtene, wenn auch in geringer Menge, vorfinden.

Zaloziecki sieht in dem Fehlen von Stickstoff im Erdöle einen Beweis, dass die Umwandlung der Tiersubstanz zum Teil im Freien ohne Druck hat geschehen müssen, denn nur so kann er sich das vollständige Fehlen von Sticksoff erklären. Neuere Untersuchungen von Beilby (J. Soc. Chem. Ind. 1891, 120) ergaben aber die überraschenden Resultate, dass fast alle von ihm untersuchten Erdöle (amerikanischer, russischer, galizischer Provenienz) Stickstoff[1]) teilweise in Form von Basen, teilweise auch als Ammoniumsalze enthalten. Der Gehalt beträgt in den Rückständen mehr als in den Destillaten und variirt zwischen 0·05 Proc. eines Bakuöles bis 3·2 Proc. eines schottischen Rohölcoks. Die Analysen von Erdgasen[1]) deuten gleichfalls auf das Vorhandensein von Stickstoff; so fanden Würz in einem amerikanischen Erdölgase 4·31 Proc., Sattler 7·32 Proc. Stickstoff, Bischoff 0·94 Proc. in Bakuer Erdgas. Das Seewasser, welches nach Zaloziecki conservirend auf die Tierleiber wirkte, musste es ermöglichen, dass ein Teil des Fäulnisprocesses noch unter Luftabschluss bezw. in den schon von Gestein und Schlammmaterial überschütteten Tierresten vor sich ging. Dies erklärt das Vorhandensein von Stickstoff im Erdöle; ferner konnten die entwickelten Gase einen Teil des zur Umwandlung notwendigen Druckes und der Fäulnisprocess selbst die notwendige Temperaturerhöhung liefern.

Dass ausser Druck und höherer Temperatur auch Wasser bei dem Umwandlungsprocess mitwirkten, bestreiten die Verf. im Gegensatze zu Zaloziecki. Gegen die Annahme, dass Wasser im Verlaufe des Zersetzungsprocesses Zutritt fand, spricht die einfache Thatsache, dass von einem erhöhten Drucke dann keine Rede sein könnte. Das mit den Erdölen gewöhnlich gefundene Wasser sei bei den Zersetzungsprocessen selber entstanden. Dies durch Abspaltung gebildete Wasser habe die leicht löslichen Salze des Erdölbeckens, sowie die der Tierreste aufgelöst. Damit ist die Hypothese von Ochsenius nicht erforderlich.

Die Hypothese von Ross (Chem. N. 1891, 191), dass das Erdöl durch die Einwirkung vulkanischer Gase auf Calciumcarbonat gebildet worden sei, ist wenig wahrscheinlich.

Zur Entstehung des Erdöls, mit Bezugnahme auf die ägyptischen Verhältnisse, liefert Sickenberger in Cairo einen Beitrag (Chem. Z. 1891, 1582).

Ueber die Geschichte der Pechelbronner Erdölindustrie schrieb Venator (Z. V. dt. Ing. 1892, 47). Ausser Erdöl findet sich in genannter Gegend Asphalt-Kalkstein mit 11 bis 18 Proc. Bitumen. Das Pechelbronner Rohöl liefert bei der fractionirten Destillation: 2 Proc. Gasolin und Benzin, 30 Proc. Petroleum (Brennöl), 35 Proc. Schmieröle, Rest Teer.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 174.

Ueber das Vorkommen von Erdöl im Unter-Elsass berichtet ferner Jasper zu Strassburg (Chem. u. Techn. Z. 1891, 332 und in Oel- u. F. Ind. 1891, 736). Die Vermutung, dass das ganze Rheinthal ein Sammelbecken von Erdöl sei, ist durch zahlreiche Funde im oberrheinischen Tertiärbecken bestätigt worden Diese Funde verteilen sich wie folgt: Im Illgebiet oberhalb Altkirch erdölgetränkte Sandschichten; Ausfliessungen bei Karlsbach, Bisel, Stüdersbach und Hirzfeld; in der Umgebung von Schlettstadt, Echery, Roderen, St. Pilt, Bergheim, sowie in dem oben erwähnten unter-elsässischen Becken. Auf der Ostseite des Rheinthales längs des Schwarzwaldes und Odenwaldes sind zahlreiche mehr oder minder erdölhaltige Schichten festgestellt. Auch der braune Jura von Badenweiler bis Basel ist lagenweise mit 0·56 bis 2 Proc. Erdöl durchtränkt.

Topley (Chem. u. Techn. Z. 1892, 911) berichtet über Petrol- und Naturgasvorkommen in Europa. Die Lage der Petroleum-Industrie in Oesterreich und Ungarn wird von Fauck (Chem. u. Techn. Z. 1892, 788 u. 821) besprochen. Ueber die galizische Petroleum-Industrie berichten folgende Abhandlungen: Neue Petroleum-Funde in Galizien (Chem. u. Techn. Z. 1892, 981), der Naphtabetrieb in Galizien im Jahre 1890 (ib. 1892, 854), Uryc, ein neues galizisches Petroleum-Feld (ib. 1892, 753), Pentna, eine vergessene Petroleumposition des Gorlicer Kreises (Westgalizien) (Oel- u. F. Ind. 1892, 956), Petroleumwerke in Potok-Krosno (Chem. u. Techn. Z. 1892, 1169). Das Petroleum-Vorkommen in Ungarn wird ib. 1892, 945 u. 973 besprochen. Ueber rumänisches und serbisches Petroleum s. ib. 1891, 418, 461, 693; 1892, 824.

Nach den officiellen Daten der russischen Statistik belief sich die Gesamtproduction von Naphta auf der Halbinsel von Apscheron im Jahre 1890 auf 239 Mill. Pud gegen 205½ Mill. Pud im Jahre 1889 (Chem. u. Techn. Z. 1891, 462). Von der Production gelangten blos 6348700 Pud zur Ausfuhr, der Rest wurde in Buka selbst raffinirt.

Ueber neue Petroleumquellen im asiatischen Russland wird in Chem. u. Techn. Z. 1892, 921 berichtet.

Die Production von Petroleum in Pennsylvanien ist nach Oel- u. F. Ind. 1892, 1120 im Jahre 1891 die bedeutendste seit der Entdeckung des Erdöls im Jahre 1859 (in welchem 82000 Fass gewonnen wurden) gewesen, nämlich 34486923 Fass gegen 29130751 Fass in 1890 und 21600000 Fass in 1889. Diese Zunahme ist die Folge der Entwickelung der Oelfelder von Mc. Donald. An neuen Bohrlöchern sind im Jahre 1891 nur 3390 fertig gestellt worden gegen 6437 im Jahre 1890. Die Ausfuhr von Petroleum von New-York zeigte infolge der lebhaften Concurrenz des russischen Oeles eine Abnahme von 49010421 Gallonen. In den Vereinigten Staaten selbst ist der Verbrauch von amerikanischem Petroleum von 18 Millionen im Jahre 1890 auf 22600000 Fass im Jahre 1891 gestiegen und zwar hauptsächlich infolge der vermehrten Verwendung von Petroleum zu Heizzwecken.

Süd-Californien beginnt nach Oel- u. F. Ind. 1892, 1022 bedeutende Mengen von Petroleum zu produciren.

Ueber das Erdöl von Peru berichtet Weinstein (Chem. Z. 1892, 795). Die ölführenden Schichten liegen unmittelbar am stillen Ocean bei vorzüglichen Häfen, aber die unsicheren politischen, die verkehrten Steuerverhältnisse und der Mangel an Arbeitskräften stehen einem Aufschwung der Production vorläufig im Wege. — Ueber peruanisches Erdöl und Asphalt bei Palena in der Provinz Payta berichtet Ochsenius (Chem. Z. 1891, 1866).

Die Oel- u. F. Ind. 1892, 924 lenkt die Aufmerksamkeit auf das Petroleumvorkommen in Argentinien, Provinzen Salta und Jujui. Das Gebiet ist wahrscheinlich grösser als das pennsylvanische und transkaukasische zusammengenommen. Dabei ist das fruchtbare, mit gutem Klima und billigen Arbeitskräften (Indianern) gesegnete Land noch zu etwa 1 ℳ für den preussischen Morgen zu erstehen, d. h. zum tausendsten Teil des Preises in Pennsylvanien. Hier sind die Bedingungen gegeben, um uns von dem Drucke des amerikanischen und des demnächst zu erwartenden russischen Petroleumringes zu befreien. Der Extratribut des ersteren Ringes lastet schon jetzt auf Deutschland mit 43 Millionen ℳ, und der Gewinn der Standard Oil Company wird jährlich auf 20000000 $ geschätzt.

Auch die Petroleumlager in Niederländisch-Sumatra und Java haben nach der Chem. u. Techn. Z. 1892, 1079 eine grosse Zukunft.

2. Transport, Reinigung, Verarbeitung und Anwendung des Petroleums. Ueber Fassleimung sprechen Veith (Chem. u. Techn. Z. 1891, 481; C. B. ib. 1891, 513), Redl (Oel- u. F. Ind. 1891, 667). Es wird empfohlen, überall, wo Leim zur Aufbesserung der Peroleumfässer verwendet wird, mit nicht zu concentrirten Lösungen zu arbeiten und für die Trocknung der Fässer mit Zuhülfenahme von erwärmter Luft zu sorgen.

Versuche mit Naturgummi[1]) von Pecher u. Sohn, Prag als Leimersatz fielen befriedigend aus. Das Naturgummi, dessen nähere harzähnliche Zusammensetzung noch nicht allgemein bekannt ist, kommt als halbflüssige schwarze, pechartige Masse, sowie neuerdings trocken in Form gelb-brauner Körner mit schwachem, beim Erwärmen an Dextrin erinnernden Geruch in den Handel.

Ueber die Verschiffung von Petroleum s. Oel- u. F. Ind. 1892, 797, wo die Vorteile des Cisternenschiffsystems gegenüber dem Fässerversandt hervorgehoben werden.

In Riesa a. E. wurden Petroleum-Tankanlagen von der Deutsch-Amerikanischen Petroleum-Gesellschaft in Hamburg errichtet.

Die Erdöldestillation und Verwertung der dabei resultirenden Gase bespricht Veith in Oel- u. F. Ind. 1891, 699). Bei der ersten Destillationsphase ist die Zersetzungserscheinung nur eine minimale. Im Beginne werden bei stark benzinhaltigen Roherdölen gasförmige Producte gewonnen, die offenbar nur im Oel selbst gelöst sind. Bei der Destillation ohne Mitwirkung von Dampf mit directem Feuer ist eine bedeutende Gasbildung wahrnehmbar.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 175.

Je geringer die Leuchtölausbeute ist, desto grösser pflegt die Gasmenge zu sein; zu diesen letzteren gehören die galizischen, rumänischen und auch amerikanischen Rohöle, während die russischen sich durch grössere Widerstandsfähigkeit auszeichnen. Bei leuchtölarmen Erdölen, wo auf die bessere Verwertung des Rückstandes kein Gewicht gelegt wird, sucht man die Ausbeute zu heben, indem man nach erfolgter Destillation der leichteren Anteile den Process verlangsamt. Hierbei erleiden die schweren Fractionen eine partielle Zersetzung in der Weise, dass sie dephlegmirt in den Kessel zurückfliessen, an den überhitzten Wänden verflüchtigt werden und unter Neubildung von specifisch leichteren Kohlenwasserstoffen uncondensirbare, gasförmige Producte abspalten. Je langsamer die Destillation unter Anwendung der Dephlegmation geführt wird (Craking, Oelbrechen), um so grössere Mengen schwerer Oele werden in leichtere Oele übergeführt, bei fortsteigender Bildung von Gas und Ausscheidung von Coks.

Die zweite Phase der Erdöldestillation ist die des Rückstandes. Diese geschieht entweder mit überhitztem Dampf, durch dessen mechanische Wirkung die Zersetzung des Rückstandes nur eine geringe ist (2- bis 5 proc. Gasausbeute), oder es wird directes Feuer angewendet. Im letzteren Falle schaltet man Dephlegmationsapparate ein. Hierbei nimmt die Gasausbeute fortgesetzt zu, indem die immer schwereren Anteile unter Bildung von leichteren Fractionen stets grössere Gas- und Coksmengen abspalten, bis am Schlusse der Destillation die Endproducte direct in Gas und Coks zerfallen. Bei einem Roherdöl, das 60 Proc. Leucht- und Leichtöle giebt, erfolgen nahezu 6 bis 8 Proc. Destillationsverluste, die auf die Bildung von Gas und Coks zurückzuführen sind.

Das Gas jedoch bildet oft ein lästiges Abfallproduct. Es lässt sich zu Beleuchtungs- und besonders zu Heizungs- und motorischen Zwecken verwenden. Die Leuchtkraft ist sehr schwankend; während das bei der Leuchtöldestillation gewonnene Gas oft nur mit 6 bis 8 Kerzenstärke brennt, haben die Gase der Rückstandsdestillation 14 und noch mehr Kerzenstärke.

Eine Reinigung von Petroleumdestillaten nimmt Gordon (Ver. St. P. 451724) durch successive Behandlung derselben mit Bleioxyd, kalter Magnesiumsulfatlösung und reinigendes Waschen mit Schwefelsäure, dann Alkali und schliesslich Wasser vor.

Ueber Vorwärmer bei der Petroldestillation schreibt Fuchs (Chem. Z. 1892, 314).

Vorwärmer für Destillation von Petroleum, Mineralöl und Teer (D. P. 60747) die Ostrauer Mineralöl-Raffinerie Max Böhm u. Co.

Ueber Benzinrectification macht Veith (Dingl. 282, 159) Mitteilungen. Die niedrig siedenden Anteile des Erdöls, unter dem Sammelnamen Benzin, Naphta u. s. w. bekannt, sind kein lästiges Nebenproduct mehr, sondern sind besonders wichtig für den Motorenbetrieb geworden. Viele Industriezweige benutzen ferner bestimmte Anteile als Extractions- und Lösungsmittel für Fette.

Die von Kissling (Chem. Z. 1891, 328) angegebenen Temperatur-Intervalle für die verschiedenen Benzine (Petroleumäther 30—100°, Leichtbenzin 60—110°, Mittelbenzin 80—120°, Schwerbenzin 100—140°) sind nach Veith unrichtig. Verf. fand für gut rectificirte Producte folgende Siedepunkte:

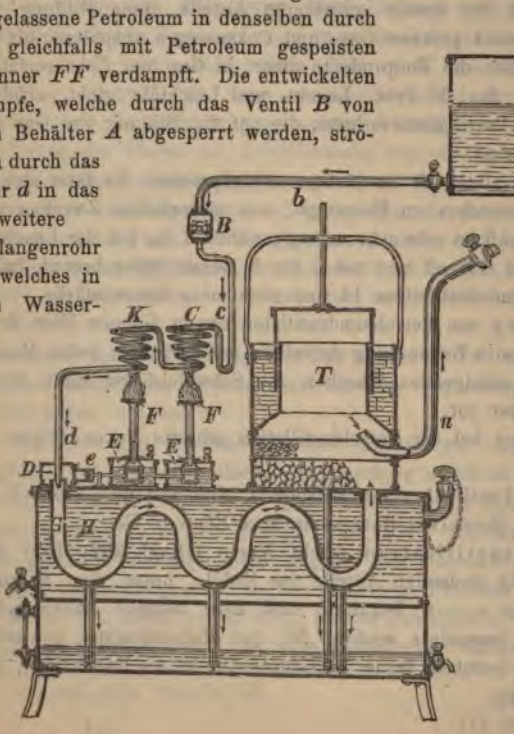
Petroleumäther	zwischen	30	bis 55 bis	60°
Zweites Product	„	60	„	80°
Drittes Product	„	80	„ 100 „	110°
Schwer-Product	„	110	„	140°

Die Fortschritte in der Petroleum-Industrie in Baku wurden von Lissenko (Chem. Z. Rep. 1892, 221 nach Zap. imp. russk. techn. obszcz. 1892, Heft 4, 1) geschildert.

Ein Patent auf Raffiniren von Roh-Petroleum nahm Mengel (Ver. St. P. 452578), ein Mittel zur Verhinderung von Petroleum-Explosionen gaben Kirsch und Brand an (Belg. P. 95691), Neuerungen in der Verarbeitung der Rückstände der Petroleum-Raffination sind Gegenstand eines Patentes von Zwillinger (O. U. Priv. v. 18. Mai 1891).

Bei dem Apparate von Passmann (D. P. 57679) zur Bereitung von Leuchtgas aus Petroleum und Luft wird das aus dem Behälter *A* durch Rohr *b* und *c* in die Rohrschlangen *CK* eingelassene Petroleum in denselben durch die gleichfalls mit Petroleum gespeisten Brenner *FF* verdampft. Die entwickelten Dämpfe, welche durch das Ventil *B* von dem Behälter *A* abgesperrt werden, strömen durch das Rohr *d* in das weitere Schlangenrohr *G*, welches in dem Wasserbehälter *H* gelagert ist. Zwischen den Rohren *d* und *G* wird bei *D* ein Dampfstralgebläse gebildet, durch welches Luft angesogen und, mit den Gasen gemischt, dem Rohre *G* zugeleitet wird. Die in das Gebläse *D* einströmende Luft dreht Flügelrad *e*, welches

Fig. 81.



die beiden Rotationspumpen *E* in Drehung versetzt. Letztere heben Petroleum in die Brenner *F*. Das in *G* gekühlte und von seinen condensirbaren Bestandteilen befreite Gemenge von Gas und Luft wird alsdann, nachdem es noch in dem Behälter *T* gereinigt und getrocknet ist, durch Rohr *n* seinem Bestimmungsort zugeführt.

Zwei Apparate zur Bestimmung der Explosionskraft des Petroleums in Lampen im Moment des Anzündens beschrieb Gawalowski (Oel- u. F. Ind. 1892, 465).

Ueber den Nachweis von Petroleum bei gerichtlichen Untersuchungen verbreitet sich Mecke (Pharm. Z. 1892, 121).

Von Zaloziecki liegen Abhandlungen vor über die chemische Constitution der Sauerstoffverbindungen (Säuren) im Erdöle (Ber. 1891, 1808), über Erdölsäuren (Chem. Z. 1892, 905) und über die Bildung saurer Verbindungen im Erdöl (Z. angew. Chem. 1891, 416). Im Gegensatze zu Aschan (Ber. 1890, 867; 1891, 2710) nimmt er für die Petrolsäuren keine vollständig geschlossene Kette und keinen Carbonsäurecharakter, sondern eine nur teilweise geschlossene Kette an und schreibt den sauren Charakter einer lactonartigen Bindung zu, wonach die „Erdölsäuren" Lactonalkohole wären.

Die grosse Beständigkeit der Verbindungen des Petroleums, namentlich gegen Oxydationsmittel hebt Warren (Chem. Z. 1892, 29) hervor. Rauchende Salpetersäure, geschmolzener Salpeter in höherer Temperatur ist ohne zerstörende Einwirkung; eine tiefergehende Zersetzung konnte er bis jetzt nur mit Chlorchromsäure erzielen.

Fehrlin (Chem. Z. 1892, 818) will aus dem Petroleum in grosser Ausbeute verseifbare Producte erhalten haben. Dieselben bilden ein klares Oel von orangegelber Farbe vom Vol.-Gew. 0·9. Die ersten durch Fractionirung im Vacuum erhaltenen Producte (140—142°) haben einen angenehmen Geruch und lassen sich wahrscheinlich vorteilhaft für Parfümeriezwecke verwenden, während die später übergehenden Oele nach Fettsäuren allein riechen. Die hochsiedenden Producte lassen sich mit Natronlauge von bestimmter Concentration sehr leicht, ja zum Teil schon in der Kälte, verseifen und geben in Alkohol und Aether leicht lösliche Seifen.

Die Schwefelverbindungen sind nach Kast und Lagai (Dingl. **284**, 3) weniger die Ursache von unangenehmen Geruche des Rohöles als die ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Lochtin (Dingl. **280**, 162) wies in dem Russ und der Flugasche von Naphtarückstände-Feuerung Kali- und Phosphorsäuresalze nach, woraus er den Schluss zieht, dass die Naphta diese, sowie überhaupt alle Aschenbestandteile der Pflanzen enthalte.

2. Steinkohlengas.

1. Erzeugung des Gases. Die auf den Dinsmore-Process[1]) gesetzten Hoffnungen, wonach es ermöglicht werden sollte, durch weiteres Erhitzen

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **11**, 199; **12**, 187; **13**, 182.

des eben dargestellten Gases in inniger Verbindung desselben mit den erzeugten Teerdämpfen in einer besonderen Retorte die Leuchtkraft des Gases zu erhöhen, haben sich nach Lang (Chem. Z. 1892, 61, 4) nicht verwirklicht. Die anderen vorgeschlagenen Verfahren betreffen entweder die Carburation während der Destillation oder Carburation des fertigen Gases.

Für die Carburation während der Destillation ist das gebräuchlichste Mittel die Cannelkohle. Unter Verwendung von 30 bis 50 Proc. derselben lässt sich allerdings die Leuchtkraft des gewöhnlichen Gases um etwa den gleichen Procentsatz erhöhen, die Anwendung dieses Mittels ist aber zu kostspielig. Man hat auch mit Erfolg auf die mehr oder weniger stark abgetriebenen Kohlen Leichtöle der Teerdestillation oder Petrolöle gespritzt. Sehr geeignet zur Mischung mit Leuchtgas ist das nach dem Lowe-Process[1]) erzeugte carburirte Wassergas von etwa 30 Kerzen. Man kann auch das gewöhnliche Kohlengas mit Oelgas (Pintsch-Verfahren) oder mit Oxyölgas (Thatam-Process) mischen (vgl. Foulis „über den Ersatz der Cannelkohlen durch Oel", J. Gaslighting 1891, 953). Alle diese Verfahren sind nach Lewes für gleiche Leuchtkrafterhöhung des Gases erheblich billiger, als die Aufbesserung mit Cannelkohle. Dasselbe gilt für den Maxim-Clark-Process, bei welchem das Gas bei seinem Austritt aus dem Gasometer mit Gasolindämpfen, die der Petroleumdestillation entstammen, geschwängert, und dieses Gas von hoher Leuchtkraft dann im gewünschten Verhältnis mit gewöhnlichem Gase gemischt wird.

Die Maschinen zum Laden und Entleeren der Retorten haben den Nachteil, dass nach und nach die Graphitansätze das Laden und Entleeren erschweren. Coze in Rheims[2]) gab den Retorten eine geneigte Stellung, um das Laden und Entladen zu erleichtern, und zwar einen Winkel von 30°, dem Böschungswinkel der meisten Kohlensorten. Dies System wurde mehrfach in England eingeführt. Das Laden dauert nur 5 Secunden, das Ziehen etwa 30 Secunden, so dass die ganze Charge kaum 1 Minute Zeit in Anspruch nimmt. Von Morris und van Vestrant ist das System noch vereinfacht. Während Coze die oberen Teile der Retorten mit eingemauerten, gekrümmten Ansätzen aus Gusseisen versieht, durch welche die Kohlen mittelst Wagen eingeführt werden, verwenden Morris und van Vestrant die schief liegende Retorte beiderseits aus dem Ofen herausragend mit den Retortenköpfen. Die Ladung geschieht nur mittelst eines fahrbaren, teleskopisch auseinander ziehbaren Fülltrichters (D. P. 58772). Diese Anordnung trägt dazu bei, dass ein Teil Mauerwerk wegfällt und dass dadurch die Oefen nicht teurer werden als die früheren mit wagerechten Retorten (Dingl. 282, 166). Nach Lang (Chem. Z. 1892, 613) weisen die Betriebsergebnisse eine Verminderung der Arbeitslöhne für das gleiche Quantum vergaster Kohlen auf, die zwischen 44 Proc. (Kensal Green) und 67 Proc. (Beckton) schwankt. Die Anlagekosten sind allerdings

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 193. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 211; 13, 182; vgl. auch das weiter unten beschriebene Zusatz-Patent No. 56482 von Coze.

sehr bedeutend. Die neue Gasanstalt in Charlottenburg ist auf den Betrieb mit hydraulischen Zieh- und Lademaschinen eingerichtet.

Cozs in Rheims hat an seinem bereits oben genannten Verfahren[1]) eine Verbesserung angebracht (D. P. 56482, Zusatz-P. zu No. 33959). An Stelle der im Hauptpatente zur Beschickung der geneigt liegenden Retorten verwendeten einzelnen an die oberen Retortenenden fest angeschlossenen Fülltrichter kommt ein einziges Füllrohr in Anwendung, das senkrecht beweglich an einem Wagen so aufgehängt ist, dass sein gekrümmtes Mundstück nach und nach vor die oberen Oeffnungen sämtlicher zu beschickender Retorten angeschlossen werden kann. Dies Füllrohr ist auf der den Retortenmündungen zugekehrten Seite mit sich selbst schliessenden Klappen versehen, von denen bei Beschickung irgend einer Retorte immer eine vor einen Zuführungstrichter kommt, in welchen das Beschickungsmaterial für die betreffende Retorte entleert wird. Das durch den Trichter in das Füllrohr einfallende Material öffnet die vor ersterem befindliche Klappe des letzteren vermöge seines Gewichtes.

Die Füllvorrichtung für schräg liegende Retorten von Drory (D. P. 60294), Fig. 82, lässt das Beschickungsmaterial aus einem Behälter *c* durch mittelst Schieber *f* verschliessbare Oeffnungen *e* in Kästen *i* fallen, welche über die zu füllenden Retorten geschoben werden und ihren Inhalt nach Oeffnung der sie verschliessenden Schieber *k* in die Retorten entleeren.

Fig. 82.

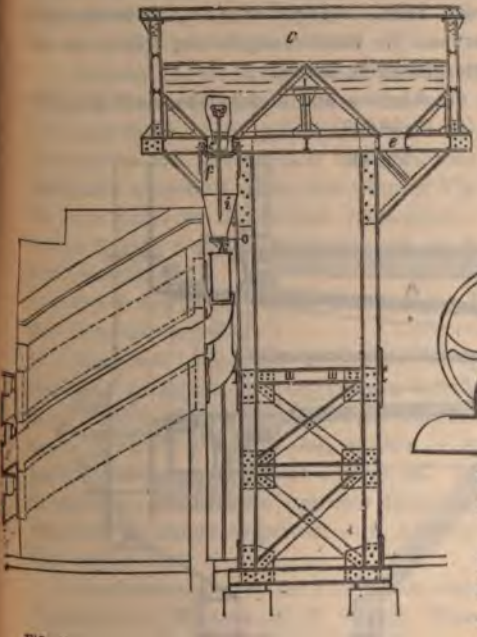


Fig. 83.

Bei der Gasretortenlademaschine von Ettle (D. P. 60267), Fig. 83, rotirt in dem Gehäuse *A* eine Flügeltrommel *a*, welche die ihr zugeteilte Kohle vermittelst der Flügel *b*

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 211.

mit entsprechender Geschwindigkeit in die Retorte befördert. Das Zuteilen des Materials, welches der Flügeltrommel *a* periodisch und in bestimmter Menge zugeführt werden muss, besorgt die Spiralschnecke *c*. Das Heben, Senken und Fortbewegen der Ladevorrichtung erfolgt durch eine geeignete Einstellmaschine.

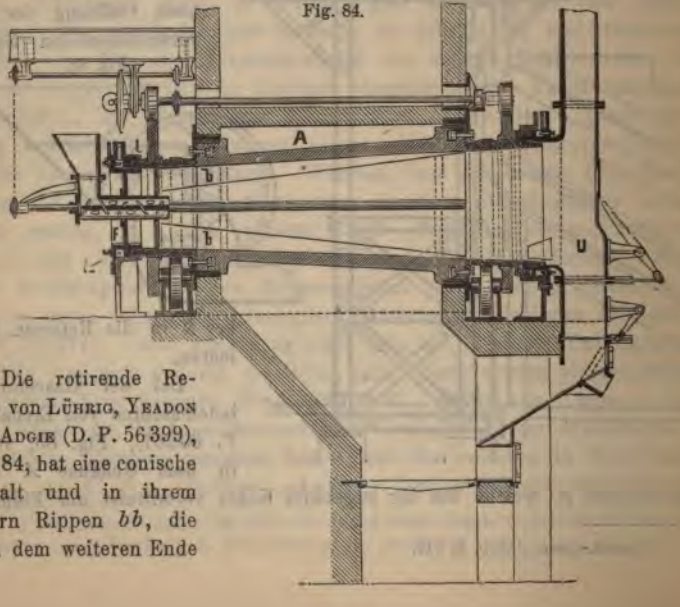
Um beim Entleeren der Gasretorten den Coks in grossen Stücken aus der Retorte ziehen und denselben glatt von den Wänden abschälen zu können, ohne dass ein Beschädigen und Rauhwerden derselben stattfindet, erhält nach dem D. P. 59260 der Duisburger Maschinenbau-Actiengesellschaft vorm. Bechem & Keetman in Duisburg, die nach dem Profil der Retorte geformte Mulde an ihrem vorderen Ende einen messerartig zugeschärften Rand.

Nach D. P. 60882 werden sämtliche zum Füllen und Entleeren der Gasretorten nötigen Manipulationen durch Aus- und Einrückung von Hebeln mittelst eines mit der Vorrichtung in Verbindung stehenden Motors vollzogen.

Die Beschickungsvorrichtung von Chandler (D. P. 57229) hat folgende Einrichtung: An das Retortenmundstück wird ein Fülltrichter angeschlossen, welcher oben mit einer zur Verhütung des Entweichens von Gas dicht verschliessbaren Oeffnung versehen ist, und dessen Innenraum durch Oeffnung einer am Retortenmundstück befindlichen Absperrvorrichtung mit dem Retorteninnern verbunden werden kann, während eine im Fülltrichter selbst angeordnete bewegliche Querwand die Beschickungsladung trägt, um, ausgelöst, dieselbe in die Retorte gleiten zu lassen.

Erwähnt sei hier noch die fahrbare und in der Höhe einstellbare Füllvorrichtung von Blumhardt (D. P. 58049).

Fig. 84.



Die rotirende Retorte von Lührig, Yeadon und Adgie (D. P. 56399), Fig. 84, hat eine conische Gestalt und in ihrem Innern Rippen *bb*, die nach dem weiteren Ende

der Retorte, dem Entleerungsende, allmälig auslaufen. Diese Construction bietet folgende Vorteile: Bei der Rotation der Retorte halten die Rippen *bb* die zu destillirende Kohle zwischen sich und heben dieselbe beständig aufwärts, worauf die Kohle niederfällt, so dass sie locker und aufgebrochen und das Entweichen der Gase bedeutend beschleunigt wird. Gleichzeitig schieben die Rippen infolge der conischen Gestalt der Retorte die Kohle allmälig in der Längsrichtung der Retorte zu ihrem Austrittsrohr *U*, wobei die Destillation vor sich geht. Die gasdichte Verbindung wird in folgender Weise hergestellt: Das Ende der Retortenhülse ist abgedreht und so beschaffen, dass dasselbe in einer ringförmigen Nut *L* der Verschlussplatte *F* rotirt. In dieser Nut *L* ist ein Liderungsring *l* aus Asbest angebracht. Zwischen dem Boden der Nut *L* und dem Ring *l* ist eine Dampfkammer vorgesehen, in welche Dampf unter Druck eingeführt wird. Der Dampfdruck presst die Liderung gegen die Verschlussplatte *F*, gestattet jedoch eine Ausdehnung und Zusammenziehung der Liderung und bewirkt so eine gasdichte Verbindung.

Schliesslich seien noch die folgenden Verfahren, resp. Apparate zum Beschicken und Entleeren von Gasretorten namhaft gemacht: Hickenlooper (D. P. 62124), Braidwood (Engl. P. 15388), Lyon (Engl. P. 3413), Stevenson (Engl. P. 12572), Iszoro (Franz. P. 213344), Ruscoe (Ver. St. P. 476685 und 476686).

Herring (J. Gaslight. 1891, 899, nach Chem. Z. Rep.) empfiehlt zur Erhöhung der Leuchtgasproduction (um etwa 5 Proc.) und der Leuchtkraft Oel unter Druck in die gefüllten Retorten einzuspritzen. Nach Beschickung der Retorten mit gewöhnlicher Gaskohle wird letztere 2 Stunden lang der Destillation ausgesetzt, dann wird während $3^1/_2$ Stunden mit geringen Pausen Oel unter Druck in die Retorte eingespritzt, endlich $^1/_2$ Stunde noch ohne weitere Zugabe von Oel (Rohnaphta aus der Teerdestillation vom spec. Gew. 0·980) destillirt.

Ueber den Druck in den Retorten hat E. Schilling (J. Gasbel. 1891, 452) Versuche angestellt.

Bolz und Lühning (D. P. 58404) erzeugen Leucht- und Heizgas mittelst eines ununterbrochen betriebenen Schachtofens; Mannesmann behandelt (D. P. 60551) die Kohle in einem schachtofenähnlichen Apparate durch directe Erwärmung mittelst Gas, welches in dem unteren Teil des Apparates durch Verbrennung von Coks erzeugt ist. Um das Verfahren continuirlich zu betreiben, werden zwei Apparate derart mit einander verbunden, dass in dem einen Leuchtgas hergestellt wird, während in dem anderen Apparat der Coks erhitzt wird.

Von Neuerungen in der Fabrikation von Leuchtgas seien hier folgende Patente citirt: William (D. P. 60448), Wilder (Belg. P. 96978), Wilson (Belg. P. 99359), Allen (Engl. P. 9715), Fourniss (Engl. P. 15469), Staveley (Engl. P. 11195); französische Patente liegen u. a. vor von de Beauharnais (212673), Dworkovitz (216762), Ferrié (215887) und Sapori (219537);

von amerikanischen Patenten seien erwähnt: Elliott (456140), Paul (470629), Leede (471671), Rew (472077), Isbell (472191) und Scharfe (473350).

2. Reinigung des Gases. Die Gasofen-Vorlage von Price (D. P. 60288) ist oberhalb des Ofens an der vorderen Wand des Ofens angebracht, und die Aufsteigerohre werden unter Fortfall des bisher üblichen Sattelrohres unmittelbar von unten in die Vorlage eingeführt. Durch die Anordnung der Vorlage an der vorderen Wand des Ofens wird dieselbe leichter zugänglich gemacht und der Boden der Vorlage mit der darauf stehenden Schicht Teer der nachteiligen Einwirkung der vom Ofen aufsteigenden Hitze entzogen. Die Einführung der Aufsteigerohre *B* in die Vorlage *K* von unten wird durch die Anordnung von Glockenventilen *E* ermöglicht, welche nicht nur eine bessere Waschung des Gases bewirken, sondern auch die Rückwirkung des Gasdruckes auf die Retorten verhindern, indem sie bei nicht hinreichendem Auftrieb mit den Gasdurchtrittsöffnungen *e* unter den Spiegel des in der Vorlage vorhandenen Gaswassers sinken.

Fig. 85.

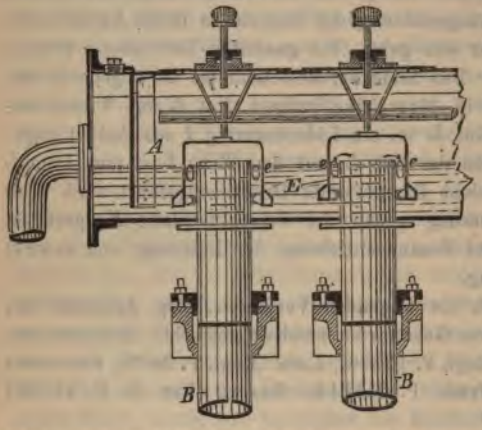


Fig. 86.

André (D. P. 62078) wendet eine Gasretorten-Vorlage an, bei welcher das Eintauchen der Absperrröhren in die Sperrflüssigkeit während der Destillationsperiode überflüssig gemacht wird.

Der von Hardt (D. P. 60631) angegebene Gaskühler setzt sich aus einzelnen übereinander angeordneten Abteilungen zusammen, welche einen gemeinschaftlichen Untersatz und Deckel haben. Jede Abteilung besteht aus zwei Kästen, einem inneren *J*, und einem äusseren *A* von

vieleckigem Querschnitt, so dass also der ganze Apparat einen hohlen Kasten darstellt. Die Wände des Apparates sind horizontal gewellt und mit Rippen *r* versehen, welch letztere sich im Hohl- oder Gasraum des Apparates befinden. Die Rippen sind nicht nur auf den gegenüberliegenden Wänden derselben Abteilung, sondern auch in den verschiedenen aufeinanderfolgenden Abteilungen gegen einander versetzt. Diese Anordnung der Rippen und der gewellten Wände bewirkt, dass der Gasstrom fortwährend seine Geschwindigkeit und Richtung ändern muss und dabei stets getrennt und gemischt wird, wodurch in Zusammenwirkung mit der Verdunstung des von den beiden äusseren Seiten im Gegenstrom zugeführten Wassers und der vom Innern des Gasraumes aus erfolgenden Berieselung gleichzeitig ein Abkühlen und Waschen des Gasstromes, sowie ein Abscheiden der Condensationsproducte erzielt wird.

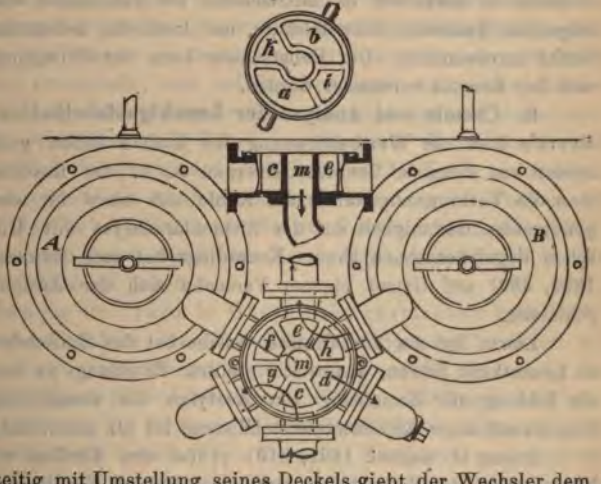
Buer (J. Gasbel. 1891, 267) berichtet über eine Untersuchung der Standardwäscher auf dem Gaswerk in Elberfeld.

Der etagenförmige Gaswaschapparat von Ledig (D. P. 61058) enthält horizontale, dem Gase einen zickzackförmigen Weg vorschreibende Scheidewände, sowie Wasserverteiler mit Kappen, welche dem Waschwasser nicht, aber dem Gase den Durchgang zwischen den Ueberlaufkanten der Wasserverteiler gestattet.

Hunt, über Gasreinigung (J. Gaslight. 1891, 1004).

Der Doppel-Gasreiniger mit Wechsler zur Reinigung des Gases und gleichzeitigen Wiederbelebung der gebrauchten Gasreinigungsmasse von Suckow & Co. (D. P. 58281) ist so eingerichtet, dass das zu reinigende Gas nach Belieben bald durch den einen Reiniger, bald durch den anderen Reiniger geleitet werden kann, wozu nur eine Drehung des Deckels des die beiden Reiniger verbindenden Wechslers um 60° erforderlich ist. Gleichzeitig mit Umstellung seines Deckels giebt der Wechsler dem die Reinigungsmasse wiederbelebenden Luftstrom die Richtung durch denjenigen der beiden Reiniger, durch welchen der Gasdurchgang zeitweilig nicht

Fig. 87.



stattfindet. Die Wechslerwege, durch die das Gas und die Luft ein- und austritt, werden gebildet für den Gasdurchgang durch den Canal *b* des Wechslerdeckels und die Wechslerwege *cd* und die Canäle *aef* oder nach Umstellung des Deckels durch die Canäle *bcg* und *ahe*, für den Luftdurchgang durch die Canäle *id* und *kfm* oder nach Umstellung des Wechslerdeckels durch die Canäle *ih* und *kgm*.

Zur Absorption des Cyanammoniums, welches im Gegensatze zum Cyan und Cyanwasserstoff durch das Eisenoxydhydrat der Reiniger nicht gebunden wird, mengt Hornig (Oest.-ung. Privileg. vom 9. December 1891) demselben schwefelsaures Eisenoxydul oder Eisenoxyd, oder verdünnte Schwefelsäure oder Braunstein bei. Das zugesetzte oder durch die Einwirkung der Schwefelsäure gebildete Eisensulfat liefert mit dem Cyanammonium Ammoniumsulfat und Ferrocyan. Bei Zusatz von Braunstein findet langsame Oxydation von Schwefel zu schwefliger Säure, bezw. Schwefelsäure statt, so dass auch hierdurch das Cyanammonium des Rohgases zerlegt wird.

Wiesender wäscht das Leuchtgas (Ver. St. P. 469847) durch heisses, dann durch kaltes Wasser und unterwirft es hierauf einer Reinigung mittelst eines Gemisches von Eisenspänen und Sand.

Solvay & Co., Gasreinigung (Belg. P. 95866); Jones, Wiederbelebung der Gasreinigungsmassen (Ver. St. P. 462137); Rowland, Gewinnung der Cyanide aus Kohlengas (Franz. P. 218215).

Armitage (J. Gaslight. 1892, 390, Chem. Z. Rep. 1892, 113) empfiehlt, die Teerdestillation auf den Gaswerken zu betreiben, sowie die Fabrikation von Schwefelsäure aus der ausgenutzten Eisenoxyd-Reinigungsmasse. Der Schwefel in derselben ist ausreichend zur Fabrikation eines mehr als genügenden Quantums Schwefelsäure, um damit das entstandene Ammoniak in Sulfat umzuwandeln. Der Ueberschuss kann zur Reinigung der Rohnaphta und des Benzols verwendet werden.

3. Chemie und Analyse der Leuchtgasfabrikation. Die Versuche Bunte's über die Wertbestimmung der Kohle haben gegen den Widerspruch von Fischer, Scheurer-Kestner u. A. das Resultat ergeben, dass man die Verbrennungswärme der Kohle mit einer für praktische Zwecke genügenden Genauigkeit aus der Elementaranalyse mit Hülfe der Dulong'schen Regel berechnen kann. Neuerdings hat auch Hempel (Z. angew. Ch. 1892, 389) auf Grund eigener Versuche sich der Ansicht Bunte's angeschlossen.

Lewes hat die Verhältnisse, welche bei der Bunsenflamme zu Verlust an Leuchtkraft führen, quantitativ studirt. Er gelangt zu dem Resultate, dass die Bildung und Zersetzung von Acetylen die wesentlichste Ursache der Leuchtkraft einer Kohlenwasserstoffflamme ist (J. chem. soc.).

Bunte (J. Gasbel. 1891, 310) prüfte den Einfluss von Wasserdampf, Kohlensäure, der Sauerstoffverminderung und der Verbrennungsproducte von Leuchtgas auf die Leuchtkraft der Gasflamme.

Nach Kunatts (J. Gasbel. 1891, 529) stehen die Ausscheidungen

festen Naphtalins in den Rohrleitungen mit plötzlicher Verdichtung von Benzoldampf im Zusammenhange und werden durch locale Ursachen, wie Abkühlung, geleistete Arbeit, Ueberwindung von Reibung, Geschwindigkeitsveränderungen durch Querschnittsverengungen, bedingt. Friedländer und Tieftrunk bringen die Ausscheidung des Naphtalins mit dem Vorhandensein von Ammoniak in Verbindung, was Verf. nicht bestätigt fand. Eine Temperaturerniedrigung auf Null ist zur Ausscheidung von Naphtalin in den Rohrleitungen nicht erforderlich, es genügt ein plötzliches Sinken der Temperatur um mehrere Grade.

Hasse bemerkt, dass die Naphtalinausscheidungen nicht etwa erst seit dem Bau von Generatoröfen mit ihrer höheren Temperatur, sondern schon vor 25 Jahren ebenso bei den alten Rostöfen constatirt wurden. Aber man hat vielfach versäumt, bei Einführung der Generatoröfen mit ihren vergrösserten Gasproductionen auch die Kühlung des Gases und die Weite der Leitungsrohre zu vergrössern.

Nach Hennis (J. Gaslight. 1892, 296; Chem. Z. Rep. 1892, 95) ist zur Ammoniakbildung eine Destillationstemperatur von ca. 1000° erforderlich; höhere Temperaturen scheinen seine Bildung nicht zu befördern, ein Sinken der Temperatur unter Hellrotglut bedingt das Aufhören der Ammoniakbildung. Der zur Ammoniakbildung nötige Wasserstoff kommt nach Verf. nicht aus dem hygroskopischen Wasser der Kohle, welches bei 1000° bereits verdampft ist, sondern aus dem Constitutionswasser der Kohle her, ein Schluss, der durch die Thatsache erhärtet wird, dass bei der Steinkohlendestillation in geschlossenen Retorten und in Cokesöfen nur ca. 10 Proc., bei Hochöfen mit Dampfgebläse dagegen 15 Proc. und mehr des Gesamtstickstoffs in Ammoniak umgewandelt werden. Grouven's Versuche haben gezeigt, dass ein Ueberschuss von Dampf zur Destillation im Stande ist, allen Stickstoff in Ammoniak zu verwandeln, und bei der Destillation bituminöser Kohlen in Schottland hat man durch Dampfeinblasen Vermehrung der Ammoniakausbeute erzielt. Verf. hat unter Verwertung all dieser Gesichtspunkte ein Verfahren ausgeführt, das gestattet, $^1/_2$ bis $^3/_5$ des in der Kohle vorhandenen Stickstoffes als Ammoniak zu erhalten, daneben ein sehr gutes Heizgas und reichlich Teer. Gewöhnliche Kohle wird bis zur Rotglut erhitzt, dann Dampf eingeblasen, dem eine genau regulirbare Menge Luft zugesetzt ist, um die Temperatur stets gleich zu halten.

Zur Bestimmung des Cyans in Gasreinigungsmassen hatte Drehschmidt früher das Verfahren von Rose-Finkener angewandt, welches auf der Zerlegung der Cyanverbindungen durch Quecksilberoxyd, Zersetzung des Quecksilbercyanids durch Schwefelwasserstoff, Fällung des Cyans als Cyansilber und Ueberführung des letzteren in metallisches Silber durch längeres Glühen im Porcellantiegel beruht. Von Leybold, Knoblauch und Anderen war dem Verf. der Vorwurf gemacht worden, dass bei dieser Methode auch das Rhodan als Cyan mitbestimmt werde. Diese Fehlerquelle lässt sich aber nach Drehschmidt (J. Gasbel. 1892, 221) vermeiden, wenn man nach der

Zersetzung mit Quecksilberoxyd noch salpetersaures Quecksilberoxydul und Ammoniak anwendet. Man darf nicht zur Beschleunigung der Zersetzung mit Quecksilberoxyd Kalilauge (wenn auch in nur geringer Menge) der Flüssigkeit hinzufügen, weil bei gleichzeitiger Gegenwart von Ammoniak und fixem Alkali die quantitative Ueberführung des Cyans in lösliches Quecksilbercyanid verhindert wird. Letzteres zersetzt Drehschmidt statt durch Schwefelwasserstoff mittelst Zinkstaubes in amoniakalischer Lösung. Das Verfahren ist folgendes. 10 g Reinigungsmasse werden in einem 500 cbcm-Kolben mit etwa 150 cbcm Wasser, 1 g Amoniumsulfat und 15 g Quecksilberoxyd versetzt und $^1/_4$ Stunde lang die Mischung zum Sieden erhitzt. Hierauf lässt man erkalten, fügt unter Umschütteln $^1/_2$ bis 1 cbcm einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul hinzu, sowie so viel Ammoniak, bis keine Fällung mehr erfolgt, füllt zur Marke auf und giebt noch 8 cbcm Wasser hinzu, entsprechend dem Volumen der festen Substanzen. Hierauf schüttelt man gut um, bringt 200 cbcm Filtrat (= 4 g Substanz) in einen 400 cbcm-Kolben, setzt wenigstens 6 cbcm Ammoniakflüssigkeit von 0·91 spec. Gew. und 7 g Zinkstaub hinzu, schüttelt mehrere Male um, giebt noch 2 cbcm einer 30proc. Kalilauge hinzu, füllt bis zu 401 cbcm auf, schüttelt gut durch und filtrirt durch ein trockenes, doppeltes Faltenfilter. 100 cbcm des Filtrates (= 1 g Substanz) werden in einen 400 cbcm-Kolben zu überschüssiger $\frac{n}{10}$-Silberlösung gegeben und mit verdünnter Salpetersäure angesäuert. Man beschleunigt durch wiederholtes Umschütteln das klare Absitzen des Niederschlages, füllt zur Marke auf, schüttelt gut durch und filtrirt 200 cbcm des Filtrates mit $\frac{n}{20}$-Rhodanammoniumlösung nach Volhard zurück. 1 cbcm $\frac{n}{10}$-Silberlösung = 0·002598 g CN (= 0·2598 Proc.) = 0·004771 g $Fe^7C_{18}^{18}N$ (0·4771 Proc.).

Zur Vermeidung der störenden Einwirkung eines Chlorgehaltes von Quecksilberoxyd, Zinkstaub oder Kalilauge, sowie zur Umgehung der Anwendung des salpetersauren Quecksilberoxyduls hat Drehschmidt noch ein Verfahren angegeben, welches darauf beruht, dass bei Zusatz von Silberlösung zu einer stark ammoniakalischen, Jodkalium enthaltenden, Cyanammoniumlösung eine Trübung durch Jodsilber eintritt, sowie alles Cyan in Ammoniumsilbercyanid ($NH^4CN + AgCN$) übergeführt ist. Man muss zum sicheren Eintreten dieser die Endreaction bildenden Trübung mindestens 10 cbcm einer 3proc. Jodkaliumlösung sowie mehrere cbcm einer 30proc. Kalilauge hinzusetzen.

Die Bestimmung des Cyans im Leuchtgase nimmt Drehschmidt wie folgt vor. Man bereitet eine 10proc. Lösung von Ferrosulfat[1]) und eine Kalilösung (1 : 3). Man verwendet zwei Gaswaschflaschen zur Absorption;

[1]) Es ist zur Absorption des Cyans aus Gasen bei Gegenwart von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff Kalilauge allein durchaus ungenügend, es muss vielmehr letztere Eisenoxydulhydrat suspendirt, d. h. einen Zusatz von Eisenvitriol-Lösung erhalten.

in die erste füllt man 15 cbcm der Eisenvitriollösung und 15 cbcm Kalilauge, in die zweite je 5 cbcm beider Lösungen und 20 cbcm Wasser. An das Gaszuleitungsrohr dieser Waschflaschen ist unten eine nach unten offene, mit feinen Löchern versehene Glasglocke angeschmolzen; das Gaszuleitungsrohr ist noch ein Stück unter die Glocke verlängert. Man lässt 100 l Gas mit einer Geschwindigkeit von 60—80 l pro Stunde die Waschcylinder passieren. Alsdann giesst man den Inhalt beider Waschcylinder in einen 250 cbcm-Kolben über, füllt zur Marke auf, schüttelt gut durch und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter. 200 cbcm des Filtrates werden in einem 300 cbcm-Messkolben durch verdünnte Schwefelsäure neutralisirt, deren Stärke derart bemessen ist, dass sie ungefähr ein gleiches Volum obiger Kalilauge (in unserem Falle also entsprechend $20 \times \frac{200}{250} = 16$ cbcm Kalilauge sättigt. Hierauf giebt man 2 g Ammoniumsulfat, 15 g Quecksilberoxyd und einige Tropfen Ammoniak hinzu und kocht die Flüssigkeit $^1/_4$ Stunde gelinde. Hierauf lässt man erkalten, füllt zu 301·3 cbcm auf (1·3 cbcm entsprechen dem Volumen des Quecksilberoxydes), fügt zu 250 cbcm des Filtrates in einem 300 cbcm-Messkolben 6 bis 10 cbcm Ammoniak von 0·91 spec. Gew. und 7 g Zinkstaub, mischt gut durch, giebt hierauf 2 cbcm Kalilauge (1 : 3) hinzu, füllt zu 301 cbcm auf und filtrirt 200 cbcm des mit 30 cbcm Jodkaliumlösung versetzten Filtrates mit $^1/_{20}$ Normalsilberlösung nach der oben beschriebenen zweiten Methode des Verfassers zur Cyanbestimmung in Gasreinigungsmassen. Hat man n cbcm Silber gebraucht, so sind in 100 cbm Gas $n \times 2{,}598 \times {}^9/_4$ g CN.

Die dampfförmigen Kohlenwasserstoffe im Leuchtgase bestimmt Hempel (Ber. **24**, 1162; J. anal. Ch. 1891, 519) durch Absorption mittelst wenig absoluten Alkohols.

Die Verbrennungsproducte des Bunsen'schen Brenners mit leuchtender und nicht leuchtender Flamme untersuchte Lewes (Gasw. **15**, 67).

4. Aufbewahrung, Messung und Fortleitung des Gases. Bei den Führungsrollen für Gasometerglocken von Klönne (D. P. 61743) wird an Stelle der bisher gebräuchlichen Anordnung mehrerer seitlich auf einem Träger laufender Führungsrollen nur eine einzige tangential wirkende Rolle entweder für sich allein oder in Verbindung mit radial wirkenden Rollen benutzt. Die Tangentialrolle ist dabei derart angeordnet, dass dieselbe nicht auf den Aussenseiten des Trägers, sondern zwischen den Flantschen derselben läuft und bei einem auf dem Gasometer ausgeübten Druck entweder an den einen oder an den anderen Flantsch sich anlegt.

Die Tassenheizung für mehrfach ausziehbare Gasbehälterglocken der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-Aktiengesellschaft soll bei frei stehenden, mit abschliessenden Tassen versehenen Gasbehälterglocken den mit Wasser gefüllten Tassen, welche sich mit den Glocken auf- und niederbewegen, in jeder Höhenlage Dampf zuführen.

Pfeiper (D. P. 59315) ordnet an Gasbehälterglocken Schwimmer von

solcher Länge an, dass dieselben nur während eines Teiles des Glockenhubes einen Einfluss auf das stabile Schwimmen ausüben.

Die Sicherheit von Gasometern ohne äussere Säulenführung bespricht Livesey (J. Gaslight. 1892, 845; Chem. Z. Rep. 1892, 199).

Bei der Fernumschaltung für Gasmesser mit mehreren Zählwerken von Fr. Siemens u. Co. (D. P. 60501) sind Druckschwankungen in der Gasleitung dadurch vermieden, dass die erforderliche Schaltbewegung durch einen am Zählwerk des Gasmessers angebrachten Mechanismus (Taucherglocke, Membran) bewirkt wird, dessen Bethätigung durch eine von der Gasleitung unabhängige Druckluftleitung erfolgt.

Auf den trockenen Gasmesser von Wynne und Morisson (D. P. 55898) und auf den nassen Gasmesser und Gasmischer von Tayler (D. P. 58525) sei verwiesen. Versuche an Gasmessern mit einem multiplicirenden Druckmesser stellte Teller an (J. Gasbel. 1891, 416).

Der Peischer'sche Reservebehälter für das Füllwasser nasser Gasmesser wird in den Mitteil. d. kgl. Normal-Aichungs-Commission (1891, 160) beschrieben.

Baumert macht Mitteilungen über Verstopfung eines trockenen Gasmessers und über die Zusammensetzung des die Verstopfung verursachenden hauptsächlich aus Glührückstand (darunter über die Hälfte Eisenoxyd), beim Glühen flüchtigen Ammoniak nnd Cyanverbindungen und Kohlenwasserstoffen (nebst etwas Schwefel) bestehenden graubraunen, mehlfeinen Pulvers.

Der Undichtigkeitsprüfer für Gasleitungen von Nungesser (D. P 59258) besteht aus einer U-Röhre, deren tiefste Stelle *c* durch eine Flüssigkeit abgeschlossen wird. Diese ist nur in solcher Menge vorhanden, dass, wenn bei Druckverminderung in dem mit der zu prüfenden Gasleitung verbundenen Schenkel *b* der Röhre die Druckausgleichung durch Uebertreten von Gasblasen aus dem anderen mit der Gaszuleitung verbundenen Schenkel *a* durch die Flüssigkeit hindurch stattfindet, letztere von den Gasblasen nicht mitgenommen wird. Die Fig. 88 u. 89 zeigen das Spiel der Flüssigkeit bei vorhandenen Undichtigkeiten.

Fig. 88.

Fig. 89.

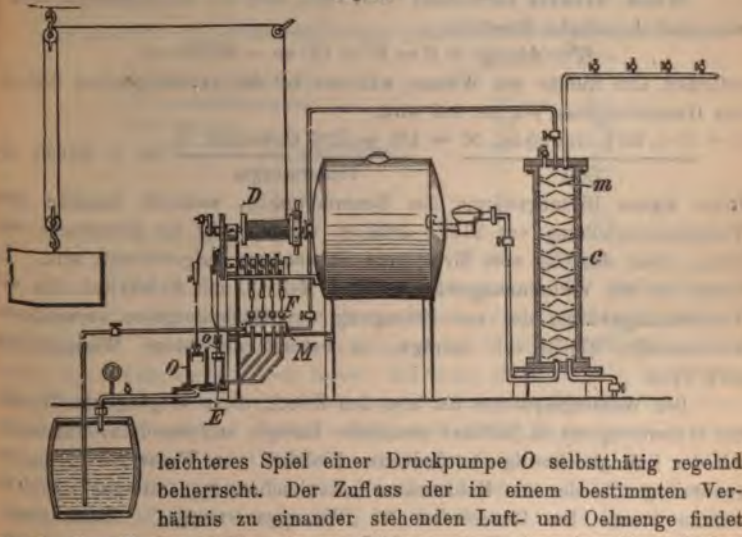
Ueber das Legen von Gasröhren in der Nähe von elektrischen Leitungen teilen Renould und Saint-Paul ihre Erfahrungen mit. Mehrere in Paris im Jahre 1891 vorgekommene Unglücksfälle hatten ihre Ursache zweifellos in dem Ausschmelzen des Bleigusses in den Muffen, oder der directen Beschädigung von Gasröhren im Innern von Wohnungen, entstanden durch mangelhafte Isolation. Die Verf. verlangen die Beobachtung folgender Gesichtspunkte: Es muss eine Minimalentfernung zwischen den verbleiten Verbindungsstellen der Gasrohre und elektrischen Leitungen innegehalten werden; bei gemischten Beleuchtungskörpern für Gas und elektrisches Licht muss zwischen dem Gasrohr des Beleuchtungskörpers und den Zuführungsdrähten des elektrischen Stromes eine Isolation eingeschaltet werden; endlich

muss auf allen öffentlichen Strassen, die ausser Gas- auch elektrische Leitungen führen, zwischen beide eine Isolirmasse eingefügt werden (Journ. des usines à gaz, 1892, 76; Chem. Z. Rep. 1892, 113).

3. Carburirtes Gas.

Einen selbstthätig sich regulirenden Luftcarburatur wenden Hargreaves, Scranton und Porter an (D. P. 59141). Eine die Luftpumpe zur Zuführung von Luft und die Speisevorrichtung *E* zur Regelung des Oelzuflusses bethätigende Antriebsvorrichtung *D* wird durch den in einem Carburirungsapparat *C* vorhandenen Luftdruck und dadurch bedingtes schweres oder

Fig. 90.



leichteres Spiel einer Druckpumpe *O* selbstthätig regelnd beherrscht. Der Zufluss der in einem bestimmten Verhältnis zu einander stehenden Luft- und Oelmenge findet nur in dem Maasse statt, wie zur Bildung einer dem jeweiligen Bedarf gerade entsprechenden Gasmenge erforderlich ist. Die Speisevorrichtung zum Regeln des Oelzuflusses nach dem Carburirapparat besteht aus der mit zwei einfach wirkenden Cylindern versehenen Pumpe *E*, den im Gehäuse *M* angeordneten Ein- und Auslasskammern für das ein- und austretende Oel und den die Verbindung der Kammern mit der Pumpe beherrschenden, durch eine zwangsläufige Verbindung mit der Pumpe von dieser bethätigten einstellbaren Ventilen *F*. Der Carburirapparat *C* besteht aus dem unten mit Einlassöffnung für die Luft und oben mit Einlassöffnung für das Oel und Auslassöffnung für das fertige Gas versehenen cylindrischen Gehäuse, in welchem innen eine Reihe gelochter, kegelförmig gebogener Scheiben *m* in abwechselnd einander entgegengesetzter Richtung übereinander angeordnet ist. Die Scheiben sind abwechselnd einmal in der Mitte und das andere Mal am umgebörtelten Rand mit Durchlassöffnungen versehen.

Einen ununterbrochen wirkenden Luftcarburator beschreibt Frédérick (D. P. 58245). Apparat zur Erzeugung von carburirtem Leuchtgas, Williams (D. P. 60448).

Schliesslich seien hier noch folgende Patente auf Carburatoren citirt: Paquelin (D. P. 62237) (Lufthahn mit Mischhahn zur Regulirung des Mischungsverhaltnisses zwischen Luft und Carburirflüssigkeit), Wilkinson (Engl. P. 10051), Merichenski (Engl. P. 7188), Lennard (Engl. P. 3916), Weiss und Domon (Belg. P. 94546), de Porto-Riche (Belg. P. 96929), Love (Belg. P. 97231).

4. Wassergas.

Wie A. Naumann hervorhebt (Ber. 1892, 556) ist die Wassergasbildung eine endothermische Reaction:

$$H^2O\,(flüssig) + C = H^2 + CO = -38770 \text{ cal.},$$

erfordert also Zufuhr von Wärme, während bei der exothermischen Bildung des Generatorgases Wärme frei wird.

$$C + \underbrace{O + 53{\cdot}6 \text{ Gewichtst. } N}_{\text{Luft}} = \underbrace{CO + 53{\cdot}6 \text{ Gewichtst. } N}_{\text{Generatorgas}} = +29690 \text{ cal.}$$

Diese eigene Bildungswärme des Generatorgases, wodurch dasselbe eine Temperaturerhöhung von 2169° erfahren würde, geht für Heizzwecke verloren, wenn das Gas erst für spätere Verwendung aufgesammelt wird. Es bleibt nur die Verbrennungswärme von 1 Mol. CO mit 67960 cal. Da die Verbrennungswärme des zur Erzeugung des Generatorgases verwendeten Kohlenstoffes 97650 cal. beträgt, so beträgt der obige Wärmeverlust 30·4 Proc.

Der Wassergasprocess hat also den Zweck, diese vergängliche Wärme des Generatorgases in haltbare chemische Energie umzuwandeln, was durch mit der Luft gleichzeitig stattfindendes Einleiten von Wassergas („Wassergeneratorgas") oder von Kohlensäure („Kohlendioxydgeneratorgas") bewirkt werden kann. Das Dowson-Gas ist „Wassergeneratorgas". Beim neuen Siemens-Ofen kommt Wassergeneratorgas und Kohlendioxydgeneratorgas gleichzeitig zur Verwendung, indem nämlich zunächst Wasserdampf in den Generator eingeblasen, dann aber die Hälfte der Verbrennungsgase des entstandenen und benutzten (Wasserdampf und Kohlensäure enthaltenden) Heizgases wieder in den Generator zurückgeführt wird.

Aus der von Naumann mitgeteilten vergleichenden Zusammensetzung der drei Heizgase sowie aus seinen sonstigen Berechnungen ergiebt sich die grosse Ueberlegenheit des Wasser- und des Kohlendioxydgeneratorgases über das Generatorgas.

Fischer schlägt den Namen „Mischgas" für die wasserstoffreichen Generatorgase vor. (Z. angew. Ch. 1891, 693).

Nach Glasgow (J. Gasbel. 1891, 354) ist die chemische Zusammensetzung von nach Lowe hergestelltem Wassergas und von dem dazu gehörigen Generatorgas die folgende:

	Generatorgas	Wassergas
Kohlensäure	9·7	3·5
Kohlenoxyd	17·8	43·4
Wasserstoff	—	51·8
Stickstoff	72·5	1·3

Zur Bereitung von 1 cbcm Wassergas waren 0·83 kg Anthracit erforderlich.

Das carburirte Wassergas (0·54 l Erdöl für 1 cbcm Leuchtgas) enthielt:

Kohlensäure (nebst etwas Schwefelwasserstoff	3·8
Schwere Kohlenwasserstoffe (C^nH^{2n})	14·6
Kohlenoxyd	28·0
Methan	17·0
Wasserstoff	35·6
Stickstoff	1·0

Hinsichtlich der Wärmeverteilung macht Glasgow folgende Angaben

	Cal.	Proc.
Kohlenoxyderzeugung	811	26·7
Wasserstofferzeugung	806	26·6
Oelvergasung	114	3·8
Verlust durch Leuchtgaswärme	239	7·9
„ „ Rauchgase	660	21·8
„ „ Schlacken	33	1·0
„ „ Stralung	251	8·3
Sonstiges	120	3·9
	3034	100·0

Das Wassergas enthielt 44 Proc. vom Brennwerte des Anthracits.

Shelton (Dingl. **281,** 65) teilt die Wassergasapparate in: I. Systeme mit Retorten, bei welchen man den Dampf in mit Kohle gefüllte Retorten leitet, deren Temperatur durch äussere Erhitzung erhalten wird; II. Systeme mit Generator, d. h. solche, bei welchen der Dampf in Retorten oder Generatorschächte mit Kohlen geleitet wird, wobei die Erhitzung innerlich durch teilweise Verbrennung des Kohlenmateriales geschieht.

Zur Klasse I gehören hauptsächlich vier Systeme: 1) Milton-Sander's Apparat; 2) Allen-Harris-Apparat; 3) Salisbury's Apparat; 4) Jerzmanowski's (Barr's) Apparat.

Die Klasse II (Generatorprocesse) zerfällt wieder in zwei Abteilungen: A) Generatorprocesse, bei welchen ein nicht leuchtendes Gas erzeugt wird, mit nachfolgender Carburation; letztere geschieht gewöhnlich in einem besonderen Apparat mit eigener Feuerung; B) Generatorprocesse, bei welchen ein leuchtendes Wassergas, carburirt und permanent gemacht, in einer Operation in einem einzigen Apparate hergestellt wird.

Die Abteilung A) der Klasse II enthält hauptsächlich neun Systeme, die Apparate von Tessié du Motay, Wilkinson, Jerzmanowski, Harkness, Hanlon und Johnson, Edgerton, Mackenzie, Egner, Meeze. Zur Klasse B) gehören hauptsächlich die Apparate von Lowe, Granger, Springer, Leadly, Flannery, Mac Kay-Critchlow, Martin, Pratt und Ryan, van Steenburgh und Loowis.

In den Ver. St. bestehen nach dem Retortenprocess 9, nach dem Generatorprocess (Abt. A) 46, nach dem Generatorprocess (Abt. B) 312 An-

lagen. Von diesen 367 Anlagen entfallen auf die Processe von Lowe 120, Granger 49, Springer 45, Mac Kay-Critchlow 39, Leadly 13, Flannery 12, Jerzmanowski 10, Hanlon-Johnson 9, Loomis 8. Von den 1100 Städten in Amerika, welche Gasbeleuchtung besitzen, haben 305 Wassergasanlagen mit 367 Apparaten.

Die Fabrikation des carburirten Wassergases in Beckton nach dem „verbesserten Lowe-Process" giebt Goulden (J. Gaslight. 1891, 960; Chem. Z. Rep. 1892, 7).

Der „Fourness-Process" zur Erzeugung von carburirtem Wassergase wird von Fulton (J. Gaslight. 1892, 536) besprochen.

Ueber die Einwirkung von Wassergas auf Eisen berichten Roscoe und Scudder (Ber. 1891, 3843).

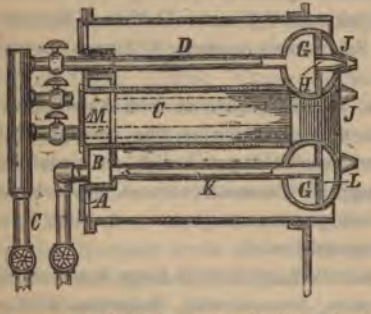
Von der Leuchtkraft eines Gemisches von Kohlen- und Wassergas handelt Love (J. Gaslight. 1891, 1087).

5. Oelgas und Gas aus Petroleum-Kohlenwasserstoffen.

Oelgas mit Sauerstoffzusatz empfiehlt Thorne (Gas World 1891, 151; Chem. Z. Rep. 1891, 60)[1]. Das aus den Rückständen von Schieferöl oder Rohpetroleum erhaltene schwere Gas brennt mit rauchender gelbbrauner Flamme. Setzt man demselben steigernd Sauerstoff zu, so verschwindet das Russen und bis zu einem Zusatze von 13—18 Proc. Sauerstoff nimmt die Leuchtkraft zu, von da ab verringert weiterer Sauerstoffzutritt dieselbe. Die Explosionsfähigkeit der Mischung von Oelgas und Sauerstoff beginnt erst mit etwa 50 Proc. Sauerstoff; dagegen bei Kohlengas mit 30 Proc. und bei Wasserstoff und Wassergas mit 10 Proc. Sauerstoffzusatz.

Der Apparat zur Herstellung von Gas aus Steinöl, Wasserdampf und Luft von Sanford (D. P. 60286) besteht aus einer von aussen geheizten Vergasungsretorte und einer in dieselbe eingesetzten Mischdüse, durch welche Oel zusammen mit einer beliebigen Menge von Dampf und Luft in die Retorte eingeblasen wird. Der durch die Rohre *C* und *D* zugeführte Dampf tritt in die Kammer *G* ein und strömt von hier durch die Düsen *H* und *J* in die Vergasungs-Retorte über. Hierbei wird mittelst des Dampfes Oel in die Verteilungskammer *B* eingesaugt und alsdann durch die Oelzuleitungsrohre *K* in die Kammer *L* übergeführt und infolge der ejectorartigen Wirkung des Dampfes durch die Düsen *J* vermischt mit der durch *A* und *M* eintretenden Luft in die Vergasungsretorte hineingeschleudert.

Fig. 91.



[1]) Techn.-chem. Jahrb. **11**, 120.

Stringfellow (D. P. 60269) carburirt atmosphärische Luft mit flüssigen Kohlenwasserstoffen bei gewöhnlicher Temperatur. Die carburirte Luft streicht dann durch Wasser von normaler Temperatur, wobei das Gas Wasserdunst aufnimmt.

Jerzmanowski (D. P. 56400) beschreibt einen Apparat, in welchem er durch Einwirkung von Kohlenwasserstoffen und Wasserdampf auf gebrauten Kalk Leuchtgas erzeugt. Patente auf Apparate zur Fabrikation von Oelgas nahmen Wilder (D. P. 63403) und Vimard (Belg. P. 97491). Einen automatischen Abschluss der Speisung der Retorten bei Apparaten zur Fabrikation von Oelgas gab Hartmann (Fr. P. 218854) an.

6. Gasbrenner, Lampen und Apparate zum Reguliren, Zünden und Löschen von Gasflammen, Gasmaschinen.

Der Universal-Gasbrenner nach Teclu, von Franz Hugershoff in Leipzig verfertigt, functionirt je nach der Einstellung einer Luftregulirungsplatte mit einer Flamme, die entweder jener des ursprünglichen Bunsen'schen Brenners gleicht, oder den Charakter einer Gebläseflamme annimmt.

Den Barthel'schen Spiritusbrenner[1]) hat der Erfinder verbessert (Chem. Z. 1892, 1447).

Bei dem von Röher in Jena gelieferten „Universal-Sparbrenner" (Chem. Z. 1892, 2) wird mit der Verringerung der Gaszuströmung auch eine Verminderung des Luftzuflusses bewirkt.

Bei dem Sicherheits-Gasbrenner von Frechette und Dupuis (D. P. 55908) soll ein Entweichen von Gas bei nicht geschlossenem Brennerhahn und offenem Haupthahn durch ein in demselben angeordnetes selbstthätig sich schliessendes Sicherheitsventil vermieden werden.

Einen Argandbrenner mit Vorwärmung des Gases und der Luft construirten Sennett und Lavender (D. P. 60498).

Erwähnt seien noch Grimme, Natalis & Co. in Braunschweig: Oeldampfbrenner mit Vorwärmung des Brennstoffes (D. P. 56808); Brenner für Regenerativgaslampen von Thomas (D. P. 59273); Strassen-Gas-Regenerativlampe von Suhr (D. P. 57065) und Windschutzvorrichtung für Regenerativgas-Lampen von Thomas (D. P. 60470); Mehrfacher Brennapparat für Gaslaternen von Corswant (D. P. 56341).

Ein verschiebbar angeordnetes, mit dem Brennerhahn in Verbindung stehendes Schlagfeuerzeug zum Anzünden und Auslöschen von Gasflammen ist Gegenstand eines Patentes von Silbermann (D. P. 56403).

Die Gasanzündevorrichtung von Farrel (D. P. 56394) bezieht sich auf solche Gasanzünder, bei denen die Zündung durch einen vor die Brennermündung gebrachten brennenden Zündstreifen erfolgt.

Selbstthätiger Gashahnschliesser von Baumann (D. P. 58045).

Ein auswechselbares Reservoir für Gasbeleuchtungsapparate von Eisen-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 198.

bahnwagen von Webb (D. P. 58927) besteht in einer starken Stahlflasche, in welche das Gas unter einem Anfangsdruck von mindestens 150 Atmosphären eingepresst ist, in Verbindung mit einem Druckreducirventil und einem Carburator.

Neue Gasdruckregler sind angegeben von Schirmer, Richter & Co. in Connewitz-Leipzig (D. P. 56151), von Stock (D. P. 56513) und von Engel (D. P. 60333). Eine Vorrichtung an Gaslampen zum Regeln des Gasdruckes und zum Reinigen des Gases geben Leddin und Mächler (D. P. 55795) an. Eine Hahnregulirvorrichung von Goebe (D. P. 56156) soll zur Vermeidung von Explosionen beim Anzünden und Auslöschen von Gasbrennern dienen.

Erwähnt seien Gasbrenner: Kennedy (Engl. P. 3958) Bayly (Engl. P. 21252) Rhind (Ver. St. P. 475800), sowie Apparate zum automatischen Schliessen der Gasbrenner von Koch (Fr. P. 216519 u. 216520), Apparat zum selbstthätigen Anzünden und Auslöschen der Gaslampen von Everitt (Fr. P. 217345); desgl. von Atkins u. Melville (Fr. P. 219514).

7. Paraffin und Erdwachs.

Paraffin und Bitumen des Braunkohlenteers beschreibt E. v. Boyen (Z. ang. Ch. 1891, 101 u. 261). Zur Bestimmung des Paraffins hat Verf. die Methode von Zaloziecki[1]) benutzt.

Ueber die Bestimmung der Verunreinigung des Rohparaffins hat die schottische Mineralölindustrie (J. Chem. Ind. 1891, 342) allgemein bindende Vereinbarungen aufgestellt.

Die Probenahme geschieht mit einem schwach kegelförmigen Metallrohr von solcher Länge, dass dasselbe bis auf den Boden des betreffenden Behälters reicht. Mit der gut gemischten Probe wird eine weithalsige Flasche ganz gefüllt und fest geschlossen.

Die zum Auspressen des Oeles bestimmte Presse muss eine Vorrichtung zum Anzeigen des Druckes besitzen. Das zu untersuchende Paraffin wird durch Schmelzen und Absetzenlassen von Wasser und Schmutz befreit, über Nacht auf etwa 15° abgekühlt und die feste Masse zu einem feinen Pulver vermahlen. Das Auspressen soll bei 15° stattfinden und das Paraffin 15 Minuten unter der Presse bleiben. Der Druck soll höchstens 0·79 k/qc betragen.

Zur Bestimmung des Wassers wird etwa 1 kg Paraffin in einer kupfernen Flasche erhitzt. Das ausgetriebene Wasser nebst etwas leichtem Oel wird in einem Kühler verdichtet und in einem geteilten Rohr aufgefangen. Andererseits werden 32 g Paraffin in einer Porcellanschale unter Umrühren so lange bei 110° erhitzt, bis keine Blasen mehr aufsteigen.

Der Gewichtsverlust wird bestimmt. In einer zweiten Schale wird ebensoviel von der zur Oelbestimmung vorbereiteten Probe auf dieselbe Weise und ebenso lange erhitzt. Der hierbei entstehende Gewichtsverlust

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 10, 231.

wird von dem zuerst gefundenen abgezogen und der Rest als Wasser in Rechnung gestellt.

Zur Bestimmung des Schmutzes werden 500 g geschmolzen. Nach dem Absetzen des Schmutzes wir das klare Paraffin abgegossen. Der Rest wird in Naphta aufgelöst, durch ein trockenes Filter gegossen und mit Naphta ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

8. Intensives Licht.

Die Leuchtkraft und Wärmestralung verschiedener Intensivlampen bestimmte Diehl (J. Gasbel. 1890, 382).

Vergleichende Messungen von Intensivlampen und Strassenlaternen nahm E. Schilling vor. (J. Gasbel. 1891, 397). Es wurde für alle geprüften Lampen (Wenham-, Bandsept-, Stirn-, Westphal, Sylvia-, Siemens-invertirte Lampe und Siemens-Flachbrenner) fast der gleiche mittlere Nutzeffect, nämlich nahezu doppelt so viel als im gewöhnlichen Schnittbrenner (= 1) gefunden; nur der Siemens-Flachbrenner ergab 2·58. Sehr wesentlich ist es, dass man die Regenerativlampen mit voller Flamme brennen lässt, weil, wie die Versuche ergaben, ein um 13 Proc. verminderter Gasconsum schon eine Abschwächung des Lichteffectes um 30 Proc. bewirkt.

Pintsch (D. P. 61314) bezweckt eine Erhöhung der Leuchtkraft von Gasglühlicht, indem er ein Gebläse oder eine Pumpe in die nach den Bunsenbrennern führende Gasleitung einschaltet.

Um im Freien brennende Intensivlampen mit horizontaler Flamme vor Windstössen zu schützen, legt Bandsept (D. P. 57064) die Luftzuführung so, dass die Luft in unmittelbarer Nähe des Schornsteines, also in der heissen Zone der Lampe zugeleitet wird.

D. P. 59274 von Clamond bezieht sich auf Vorwärmung und Ueberhitzung der für die Verbrennung bestimmten Luft einer Gasglühlicht-Lampe.

Ueber die Dauer des Magnesiumblitzlichtes stellte Eder (Journ. of Gaslight 1892, 107; Chem. Z. Rep. 1892, 64) Versuche an. Dasselbe Licht benutzte Neuhauss in der Mikrophotographie (Z. wiss. Mikroskop. 1891, 181; Chem. Z. Rep. 1891, 333).

Auf Vorrichtungen zur Erzeugung von Magnesiumlicht nahmen Patente Köst (D. P. 57970, Zus.-P. zu 54182 u. D. P. 62241) Schirm (D. P. 62236) und Hacker (Engl. P. 7635); einen Regulator für Magnesiumlampen liess sich Dronier schützen (Belg. P. 96698).

9. Photometrie.

Amylacetat für die Hefner-Lampe untersuchte Drehschmidt (J. Gasbel. 1891, 513). Er hebt die Notwendigkeit einer solchen genauen Prüfung hervor.

Ueber das Verhalten von verunreinigtem Brennstoff in der Amylacetatlampe von Hefner-Alteneck (J. Gasbel. 1891, 349).

Alles, was von Bedeutung über die Literatur des Hefnerlichtes ist,

findet sich in Chem. Z. (1891, 1359) kurz zusammengestellt. Bekanntlich wurde der Lichtwert dieses Lichtes gegen die deutsche Vereins-Paraffinkerze wie 1 : 1·2 angenommen mit einem erlaubten Fehler von + 0·05. — Nach Löwenherz (J. Gasbel. 1891, 489) ist das Maass für das Hefnerlicht die Leuchtkraft einer in ruhig stehender Luft brennenden Flamme, welche aus dem Querschnitte eines massiven, mit Amylacetat gesättigten Dochtes aufsteigt, der ein kreisrundes Dochtröhrchen aus Neusilber von 8 mm innerem und 8·3 mm äusserem Durchmesser und 25 mm freistehender Länge vollkommen ausfüllt, bei einer Flammenhöhe von 40 mm, vom Rande des Dochtröhrchens aus, und wenigstens 10 Minuten nach dem Anzünden gemessen

Das Pentan-Normallicht wird von Sugg (J. Gaslight 1892, 487) besprochen.

Ueber den Einfluss einiger Kohlenwasserstoffe auf die Leuchtkraft brennbarer Gase berichtet Foster (J. Gaslight 1891, 1234). Derselbe (D. P. 56877) ersann auch eine Vorrichtung zur Prüfung der Leuchtkraft eines Gases mittelst verschiedener Brenner oder verschiedener Gase mittelst eines Brenners. — Bunte's Untersuchungen über die Leuchtkraft der Flammen und die hierauf statthabenden Einflüsse sind in Dingl. (282, 161) mitgeteilt.

Fr. Boeckmann.

XXII. Heizstoffe.

1. Holzkohle, Torf, Braunkohle.

Huckendick u. Lefelmann in Berleburg führen die Meilerverkohlung so aus, dass der Meiler *M* über einem Behälter *A* unter Zwischenschaltung eines Sandfilters *C* und Kühlrostes *B* aufgebaut wird, so dass die nach dem Boden des Meilers gehenden Gase sich abkühlen, vom Teer befreit werden und dann nachdem mit Flüssigkeit gefüllten Behälter *A* gelangen. Um die aus dem Meiler nach oben entweichenden Gase aufzufangen und in eine Kühlvorrichtung *H* leiten zu können, ist der Meiler mit einer Haube *E* überdeckt, welche mit einem Abzug *P* versehen ist. Die zu einer Flüssigkeit verdichteten Gase tropfen in einen Behälter *J* (D. P. 58808).

Fig. 92.

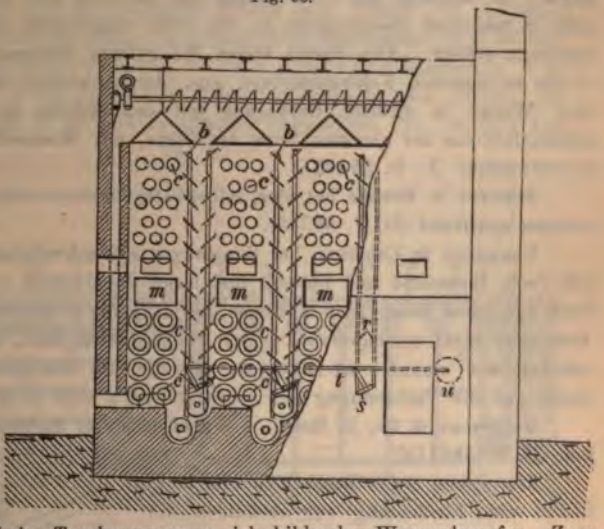
Lefelmann giebt ferner einen Apparat zur Verwertung der bei der Verkohlung des Holzes entwickelten Gase an, welcher eine aufeinanderfolgende Condensation der einzelnen Destillationsproducte bewirkt, im Gegensatz zu dem bisher üblichen Verfahren, die zusammen abgeschiedenen Stoffe durch Destillation wieder zu trennen. Zu dem Behufe gelangen die Gase

zunächst in einen Teerabscheider, der mit einer Gasometerglocke überdeckt ist; dann durch ein biegsames Rohr in einen mit Kalkmilch gefüllten Behälter, wo die Essigsäure gebunden wird. Die weitere Reinigung der Gase geschieht in Colonnen, in welchen durch Rectification der Methylalkohol gewonnen wird (D. P. 60520).

Hausen in Jasenitz, Stettin, hat eine Torfstechmaschine construirt (D. P. 58030).

Bei dem von Soetje und Kahl in Hamburg angegebenen Ofen zum Trocknen von Torfmull behufs Weiterverarbeitung desselben zu Torfbriquettes, Torfcoks und Torfcoksbriquettes wird das zu trocknende Material in dünnen Schichten zwischen jalousieartig construirten Wandungen *b* gehalten und fällt langsam zwischen diesen herab. Der nicht vom Material eingenommene Raum wird von Heizrohren *c* durchzogen. Geeignete Canäle *m* dienen zur Abführung des beim Trockenprocesse sich bildenden Wasserdampfes. Zum Bewegen der Wandungen *b* dient ein Kurbelmechanismus *u*, welcher mittelst Stangen *t* zwei zweiarmige Hebel *s* schwingen lässt. An den mit den Armen dieser Hebel verbundenen Schienen *r* sind die einzelnen Jalousieplatten befestigt (D. P. 59455).

Fig. 93.



Nach dem D. P. 59640 von Gérard in Paris wird der in einen gleichmässigen Brei umgewandelte Torf langsam und in dünner Schicht zwischen Drahtgazebahnen zunächst durch Abtropf- bezw. Absaugevorrichtungen, dann unter beiderseitiger Bedeckung mit Bahnen aus Filz oder anderen wasseraufsaugenden Stoffen durch Presswalzen und schliesslich unter Zurücklassung der letzteren Bahnen durch eine Trockenkammer geführt. Hier wird die Temperatur so hoch gehalten, dass zugleich auch teilweise Verkohlung des Torfes eintritt. Darauf wird der von den Drahtgazebahnen losgelöste Torf behufs Umwandlung in Torfbriquets in einem Knetapparat mit flüssigen Bindemitteln durchgemischt.

Challeton in Montanger führt die gedämpfte Torfmasse durch ein Paternosterwerk aus einem Dampfbehälter zu Quetschwalzen. Sodann gelangt sie in einen mit Rührwerk versehenen Mischbehälter, aus welchem sie zum Trocknen herausgehoben und dann in geschlossene Retorten gebracht wird. Letztere werden auf Schienen durch einen mit zwei Abteilungen versehenen Carbonisationsofen, der durch Gasfeuerung geheizt ist, hindurchgeführt, wobei die Masse carbonisirt wird. Dieselbe wird dann briquetirt (D. P. 59237).

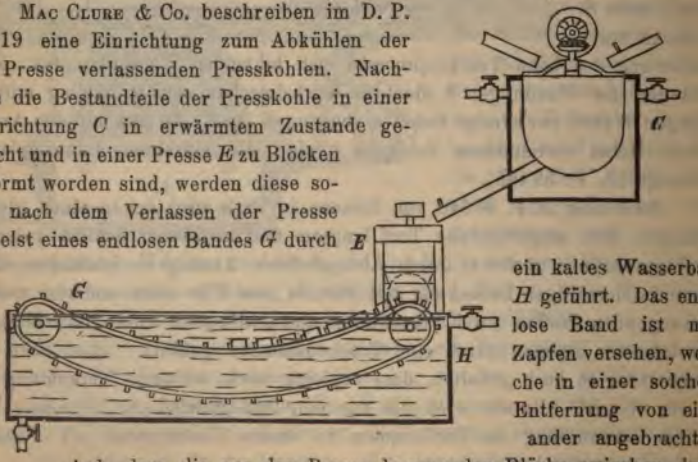
Gebr. Burgdorf in Altona haben einen continuirlich arbeitenden Ofen zur Trocknung und Vercokung von Braunkohlen, Ligniten und Torf angegeben, in welchem die Verbrennung der im Ofen sich bildenden Schwelgase in mehreren übereinander in den Ofen eingebauten Gasverbrennungskammern erfolgt. Aus diesen treten die heissen Verbrennungsgase direct in die anliegenden Kohlenschichten aus, durchstreichen diese und geben ihre Wärme in directer Berührung mit den Kohlen an diese ab, um schliesslich aus der obersten Zone des Ofens, mit Wasserdämpfen beladen, zu entweichen (D. P. 56492).

Schütze in Harbke hat eine selbstthätige Stellvorrichtung für Briquetpressen construirt (D. P. 58782).

Chambaud in Caudéran bei Bordeaux mischt schwefelhaltige Braunkohle mit Pech, Eisenoxyd und Dolomit und formt das Gemisch zu Briquets. Das Pech soll sowol zum Binden dienen, als auch die Brennkraft erhöhen. Das Eisenoxyd wirkt entschwefelnd. Der Dolomit dient dazu, die Braunkohlenteilchen aus einander zu halten, so dass die Luft eine grosse Angriffsfläche findet und die Verbrennung eine vollkommenere wird (D. P. 61060).

Fallnicht & Co. in Berlin. Wagenwalze für Kohlenanzünderfabrikation (D. P. 58811).

Fig. 94.



Mac Clure & Co. beschreiben im D. P. 61119 eine Einrichtung zum Abkühlen der die Presse verlassenden Presskohlen. Nachdem die Bestandteile der Presskohle in einer Vorrichtung *C* in erwärmtem Zustande gemischt und in einer Presse *E* zu Blöcken geformt worden sind, werden diese sofort nach dem Verlassen der Presse mittelst eines endlosen Bandes *G* durch ein kaltes Wasserbad *H* geführt. Das endlose Band ist mit Zapfen versehen, welche in einer solchen Entfernung von einander angebracht sind, dass die aus der Presse kommenden Blöcke zwischen den-

selben festgehalten und so getrennt von einander durch das Wasser hindurch nach der anderen Seite geführt werden, wo man sie dann abnimmt. Indem man auf diese Weise die Blöcke fertig macht, werden die flüchtigen Bestandteile in der Verbindung zurückgehalten, und es wird an Zeit und Lohn gespart.

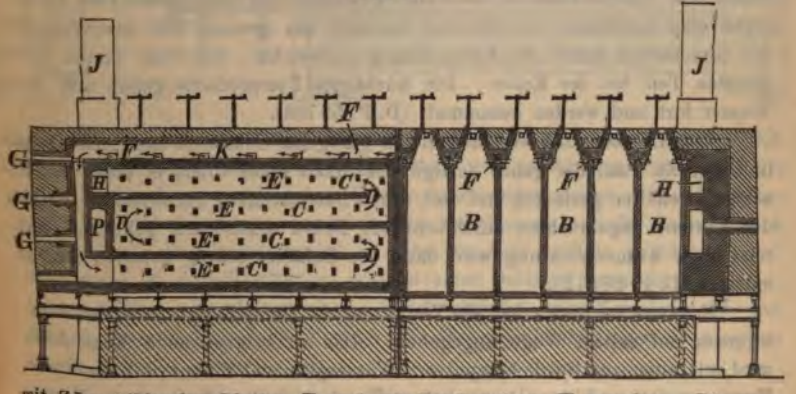
Grätzer in Wien hat eine Kohlenpresse mit rotirender Formscheibe construirt (D. P. 55932).

2. Steinkohle und Coks.

Küpper in Herne. Neuerung an Kohlen-Trockentürmen. Zwischen je zwei Trockentürmen sind durchlöcherte Röhren oder Wände zur Ableitung des Wassers der höher gelegenen Kohlenschichten angebracht (D. P. 58684).

Bei dem verticalen Coksofen von M. Kleist in Ober-Lagiewnik, O.-S., sind die Kammern *B* des auf Säulen stehenden Ofens in zwei Reihen, mit einem Zwischenraum *C*, parallel zu einander angeordnet. Die Räume *C* sind

Fig. 95.



mit Züge bildenden Platten *D* und mit Bindesteinen *E* versehen. Die aus den Kammern *B* durch die Löcher *F* in die Sammelcanäle *K* und in die Räume *C* strömenden Gase erhalten durch die Oeffnungen *G* in der Stirnwand frische Luft zugeführt und verbrennen, während sie um die Platten *D* herumziehen, die Kammern *B* von beiden Seiten heizend, bis sie durch Canal *H* zu den Schornsteinen *J* gelangen (D. P. 56488).

Aehnlich ist der von Kleist im D. P. 59635 angegebene Ofen eingerichtet.

The Economic Gas and Coke Company in London führt die Vercokung der Kohle zwischen zwei verticalen durchbrochenen Wänden aus. Die aus dem Vercokungsvorgang hervorgehenden gereinigten Gase werden mit aus reinem Brennmaterial frisch erzeugten Gasen auf's neue erhitzt und dann unter Zufuhr von Luft verbrannt. Die bei dieser Verbrennung erzeugten Gase werden alsdann durch die zwischen zwei verticalen durchbrochenen

Wänden eingeschlossene Kohlenladung in der Weise hindurchgeleitet, dass sie dieselbe quer in der kleinsten Ausdehnung und gleichzeitig in der ganzen Fläche durchstreichen, wodurch die Vercokung der ganzen Ladung durchaus gleichmässig und äusserst rasch herbeigeführt werden soll. Die beiden, bei der Vorrichtung arbeitenden Reinigungsapparate werden derart benutzt, dass in dem einen die Gase gewaschen und gekühlt, in dem anderen dagegen der ausgenutzte Kalk durch Erhitzen regenerirt wird (D. P. 59893).

Nach Bowing in Tilbury wird Kohlengrus, Coks, Lignit oder dgl. in angefeuchtetem Zustande in einen dampfdichten, einem höheren Dampfdruck Widerstand leistenden Behälter gebracht. Auf die Oberfläche des Kohlengruses wird Teer geschüttet. Hierauf wird das Gefäss geschlossen. Durch eine im Deckel desselben angebrachte Röhre lässt man Dampf zuströmen, der von der oberen Kohlenschicht aus durch die ganze Masse des Kohlenabfalles dringt und durch eine vom unteren Teile des Behälters angebrachte Oeffnung, die mit einem Ventil oder Hahn versehen ist, austreten kann. Der Effect dieser Dampfeinwirkung, ist der, dass der Teer durch den Dampf erhitzt, die Teerproducte in die Kohle getrieben und letztere mit Teer überzogen oder imprägnirt werden und zugleich ein grosser Teil des Wassers mit dem Dampf durch die Bodenöffnung entweicht. Der Teer bleibt zum grössten Teil bei der Kohle. Die flüchtigen Teerproducte gehen mit dem Wasser fort und werden gesammelt (D. P. 58708).

Zum Löschen und Verladen frisch gezogener Coks wird nach Alexandre in Haine St. Paul der ganze fertige Coksinhalt eines Ofens in einen rechteckigen Behälter gestossen und dort durch Dampfstralen, die einem im Innern des Kastens angebrachten durchlöcherten Rohre entströmen, gelöscht. Mittelst einer Kranvorrichtung wird dann der Behälter schräg gehoben und so entleert (D. P. 58812).

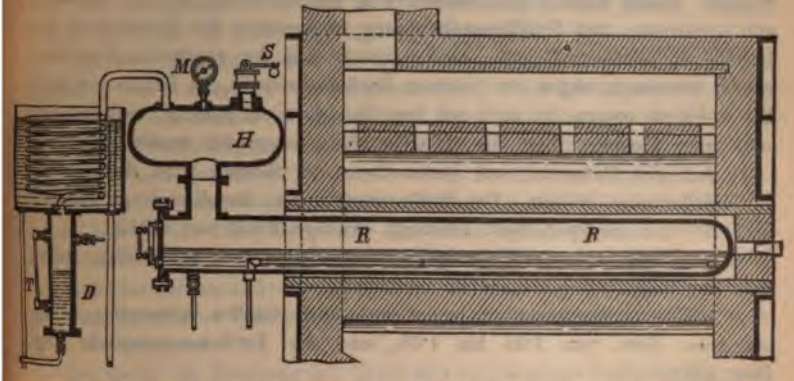
Eckardt in Berlin hat ein Verfahren zur Herstellung von Steinkohlenbriquets auf kaltem Wege angegeben. Das zu briquetirende Kohlenklein wird mit einer aus Holzkohlenpulver, Wasserglas und Zinkoxyd bestehenden Masse versetzt und dann unter hohem Druck in kaltem Zustande in Formen gepresst (D. P. 56793). Nach dem Zusatz D. P. 57638 wird das Holzkohlenpulver durch andere poröse hygroskopische Stoffe, Schiefermehl, pulverisirten Thon, ersetzt, damit durch Aufsaugen der Feuchtigkeit eine leichte und innige Mischung des feuchten Steinkohlenkleins mit dem Bindemittel ermöglicht wird. Statt mit Zinkoxyd wird das Wasserglas mit Magnesia oder Kalk versetzt.

Die Standard Coal and Fuel Co. in Boston, vermischt oder imprägnirt die Brennstoffe zur Förderung der Verbrennung mit Natriumchlorid und Kaliumnitrat oder mit Natriumsulfat und Kaliumnitrat oder mit Ammoniumchlorid und Kaliumnitrat (D. P. 61034, 61035, 61036).

3. Flüssige Brennstoffe und Heizgase.

J. Dewar und Redwood haben ein Verfahren und Apparat zum Destilliren von Mineralöl angegeben. Das Verfahren dient besonders dazu, aus Petroleum-Rückstand oder rohem schwerem Petroleum leichteres, als Lampenöl verwendbares Petroleum zu gewinnen, indem man unter hohem Druck destillirt und dadurch eine Zersetzung der das Petroleum bildenden Kohlen-

Fig. 96.



wasserstoffe in solche von geringerem spec. Gew. herbeiführt. Der Druck in den Retorten *R* wird dadurch hergestellt und unterhalten, dass man Luft oder Kohlensäure mittelst einer Pumpe in dieselben presst. Die Destillirvorlage *D* ist dementsprechend luftdicht verschlossen und für hohen Druck eingerichtet. Das Destillat wird aus ihr von Zeit zu Zeit abgelassen und das frische zu destillirende Oel mittelst einer Oeldruckpumpe in die Retorten eingeführt. Der Retortenhahn *H* ist natürlich mit Manometer *M* und Sicherheitsventil *S* und die Vorlage mit Flüssigkeitsstandzeiger *F* versehen (D. P. 53552).

Der von Proppe construirte Kammerapparat[1]), welcher sich zur Destillation von Mineralöl und Teer gut bewährt, soll nach D. P. 56221 zur Fractionirung von Teerdestillationsproducten, nach D. P. 56222 überhaupt zur Destillation dienen.

Die Verwendung flüssiger Brennmaterialien zur Feuerung ist nach Oel- und Fett-Ind. (1891, 732) besonders günstig für das südöstliche Russland, da Steinkohle dort sehr teuer, Erdöl hingegen äusserst billig ist. Es sind jetzt in der That fast alle Dampfer des kaspischen Meeres und der unteren Wolga für Oelfeuerung eingerichtet, ebenso sämtliche Locomotiven der transkaukasischen und transkaspischen und vieler anderer Bahnen im Südosten Russlands. Die Oelraffinerien der schwarzen Stadt bei Baku, insbesondere die der Brüder Nobel und das Kupferhütten-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13. 225.

werk der Firma Siemens & Halske bei Kedabeg im Kaukasus verwend ausschliesslich Erdölrückstände zur Feuerung. Auch in Amerika gestal sich die Verwendung flüssiger Heizstoffe günstig, da dort reiche Quellen den Vereinigten Staaten, in Canada, Mexico, auf den Antillen, in Venezue Brasilien, Peru und Argentinien vorhanden sind.

Neben rohem Erdöl, den Rückständen der Brennöl- und Schmierö destillation werden auch Schieferöl, Teeröle und Teer zur Feuerung ver wendet. Rohes Erdöl wurde besonders in Pennsylvanien und im Kaukasu zur Locomotiv- und Schiffskesselfeuerung verwendet; die Verwendung de Rohöls zu letzterem Zwecke wurde jedoch von der russischen Regierung wieder untersagt, wegen der leichten Entflammbarkeit des Rohöls (+ 15°). Mit Rohöl zu heizen, ist auch aus dem Grunde nicht günstig, weil man eine sehr lange Flamme erhält, die oft nicht völlig ausgenutzt werden kann.

Auf den Dampfern und Locomotiven der Bahnen wird deshalb mit Erdölrückständen geheizt. Der Entflammungspunkt derselben liegt ungefähr bei 100° und das spec. Gew. schwankt zwischen 0·900 und 0·910.

Die Rückstände der Schmieröldestillation sind zwar sehr billig, stehen aber nur in geringem Maasse zur Verfügung.

Schieferöl wurde besonders auf englischen Schiffen verwendet; es hat ein spec. Gew. von 1·05 bis 1·06, und der Entflammungspunkt liegt über 100°.

Teeröle und Teer fanden in England und Frankreich Anwendung, eignen sich für einzelne Fälle auch ganz gut, können aber für Dampferzeugung im allgemeinen, ihrer geringer Mengen wegen, nicht in Betracht kommen.

1 kg	Brennölrückstände	verdampft . . .	14 kg Wasser
1 „	Schmierölrückstände	„ . . .	14 „ „
1 „	Schieferöl	„ . . .	14 „ „
1 „	Teer	„ . . .	8 „ „
1 „	beste Steinkohle	„ . . .	7 bis 8 „ „

Die Art, wie das flüssige Brennmaterial zur Verwendung gelangt, ist sehr verschieden. Es lassen sich, je nachdem das Oel in flüssigem, dampfförmigem, oder nebelartigem Zustande zur Verbrennung gelangt, drei Gruppen von Feuerungen aufstellen: Herdfeuer, Gasfeuer und Staubfeuer.

Bei den Herdfeuern lässt man das flüssige Brennmaterial entweder in Pfannen direct unter dem Kessel verbrennen, oder über Treppen tropfen, wobei der Luftzutritt erleichtert wird. Bei allen Herdfeuerungen ist die Mischung von Luft und Brennmaterial eine viel zu geringe und die entstehende Flamme demzufolge rauchig und russig. Auch verstopfen sich die Oelzuführungsöffnungen leicht mit den Oelrückständen.

Die Gasfeuerungen haben ebenfalls wenig Wert, da auch hier die Oelzuführungsrohre sich leicht verstopfen, die Einrichtungen sehr kostspielig sind und grosse Explosionsgefahr darbieten.

Dagegen haben die Staubfeuer, bei denen die flüssigen Brennmaterialien mittelst eines Dampfstrals oder mittelst gepresster Luft zerstäub

werden, ausgebreitete Verwendung gefunden. Durch die feine Zerteilung des Oeles kommt dasselbe in die innigste Berührung mit dem Sauerstoff der Luft, und man erreicht fast rauchlose Verbrennung. Das aus einem etwas höher als die Feuerung gelegenen Behälter zufliessende Oel wird entweder durch Schlitz- oder Rohr- oder Düsen-Zerstäuber zerteilt. Die Schlitzzerstäuber besitzen den Nachteil der Oel- und Dampf-Verschwendung. Für 1 kg Pferdekraft und Stunde wird bei ihrer Anwendung durchschnittlich 3 kg Oel verbraucht und der zur Zerstäubung nötige Dampf beträgt 6 bis 8 Proc. der im Kessel erzeugten Dampfmenge.

Die Rohr-Zerstäuber arbeiten weniger verschwenderisch als die Schlitz-Zerstäuber und erfordern im Durchschnitte 2·0 bis 2·5 kg Oel pro indic. Pferdekraft und Stunde und ca. 4 bis 6 Proc. des Gesamtverbrauches an Dampf; die Verstopfungen treten weniger häufig als bei Schlitzzerstäubern auf.

Die Düsen-Zerstäuber sind von allen Zerstäubern die sparsamsten. Für 1 indic. Pferdekraft und Stunde erfordern sie nur 0·7 bis 0·8 kg Oel, und es beträgt der Dampfverbrauch der besten dieser Zerstäuber zwischen 2 und 3 Proc. des gesamten Dampfverbrauches. Mit den Düsen-Zerstäubern lässt sich durchschnittlich 13- bis 14fache Verdampfung erzielen. Die Verbrennung ist eine so vollkommene, wie sie mit keinem anderen Heizstoffe erzielt werden kann.

Da durch die Feuerung mit Erdöl eine vollkommene Verbrennung ohne Rauch- und Russbildung zu erreichen ist, eignet sich dieselbe auch für Zimmerfeuerungen ganz vorzüglich und wird bereits auch schon vielfach angewendet (gusseiserne Zimmeröfen von R. Schulz in Dresden-Striessen mit Petroleumfeuerung). Auch Schmiedefeuer werden mit Erdölfeuerung ausgeführt.

Da bei der Feuerung mit flüssigem Heizmaterial der Heizer fast gar keine körperliche Anstrengung zu erleiden hat, weil er blos die Zerstäuberhähne regelt und für den richtigen Wasserstand sorgt, kann bei grösseren Anlagen das Heizpersonal beträchtlich vermindert werden. Ausschlacken, sowie Fegen der Rohre kommt in Fortfall.

Die Heizung der Glashäfen mit Erdölrückständen unter Zuhülfenahme von Zerstäubern ist, wie Malyschew (Zap. russk. techn. obszcz., Chem. Z. Rep. 1891, 98) mitteilt, gegenwärtig unmöglich. Zum Verschmelzen von 250 Pud Glas verbrauchte man im Regenerativofen 80 Pud Erdölrückstände.

Erdölfeuerung für Dampfkessel ist Gegenstand eines Patentes von Wilson und Welsh (D. P. 58695).

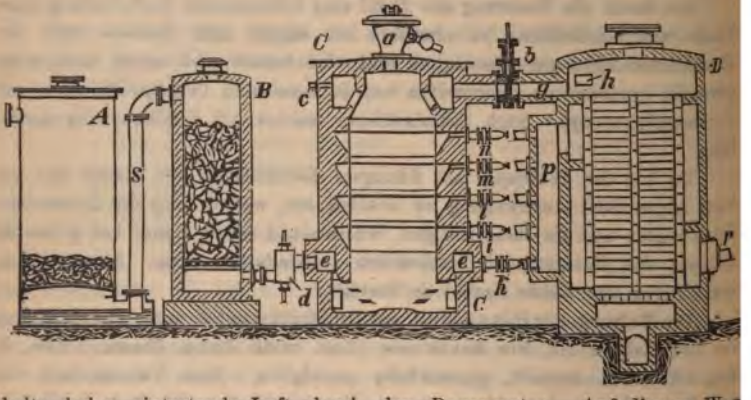
Die Umwandlung von luftrockenen pulverförmigen Brennstoffen, z. B. von Sägespänen, in ein hauptsächlich aus Wasserstoff, Kohlenoxyd und event. Kohlensäure bestehendes Heizgas bewirkt Gröndal in Pitkäranta, Finland, in Gasgeneratoren, welche derartig mit feuerfesten Steinen ausgesetzt sind, dass das Brennstoffpulver nicht den Ofenraum verstopfen kann, sondern allmälig nach unten fällt und hierbei stets mit den nach

unten zu heisser werdenden Steinen in Berührung bleibt. Im oberen T des Generators giebt der Brennstoff Wasser in Form von Dampf ab, und i mittleren Teil des Generators erfolgt trockene Destillation unter Bildung v Kohlenwasserstoffen. Der Wasserdampf zersetzt sich weiter in Berühru mit den nach unten fallenden glühenden Kohlenteilchen. Das Gasgemisc verbrennt sodann in dem Ofen, wo seine Wärme nutzbar gemacht werde soll. Die Verbrennungsproducte ziehen in Regeneratoren und aus diesen i Canäle, die zum Schornstein führen (D. P. 57461).

O. Schmidt in Berlin. Selbstthätige Regulirvorrichtung an Dampf-stralgebläsen für Gasgeneratorbetrieb (D. P. 55997).

Der von Jos. von Langer in Leeds construirte Apparat zur Erzeugung von Wassergas besteht aus dem Generator *C*, in welchen durch Schieber *k i l m n* abgeschlossene zum Einblasen heisser Luft dienende Rohre führen. Am oberen Teil des Generators ist die Dampfdüse *c* und das Generatorgas-ventil *b* angebracht, am unteren Teil das Wassergasventil *d*. Mit dem Generator *C* ist einerseits durch Rohr *g* der Regenerator *D*, andererseits der Cokscylinder *B* verbunden. Während der ersten Periode, dem Warmblasen, sind die Schieber *k i l m n* des Generators geöffnet, dagegen die Dampfdüse *c* und das Wassergasventil *d* geschlossen. Während dieser Zeit strömt

Fig. 97.



kalte, bei *r* eintretende Luft durch den Regenerator. Auf diesem Weg wird dieselbe durch das durch *g* in den Regenerator einströmende und hi entzündete Generatorgas erhitzt, so dass sie ziemlich heiss in den Sammel raum *p* gelangt. Von hier wird ein Teil der Luft durch den Canal *h* wied in den Regenerator zurückgeführt und zur Verbrennung der Generatorga benutzt, der andere Teil dagegen in den Generator geleitet. Während d zweiten Periode, der Gasbereitung, werden die Schieber *k i l m n*, der Fül trichter *a* und das Generatorgasventil *b* geschlossen, dagegen die Dampf düse *c* und das Wassergasventil *d* geöffnet. Der durch *c* eintretende Dam strömt dann durch das Brennmaterial und wird hierbei zersetzt. Das Wa

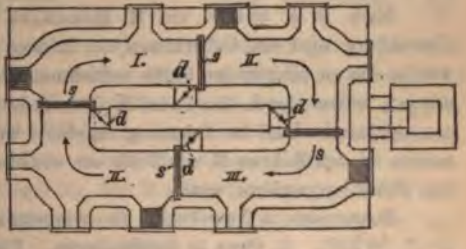
sergas sammelt sich unterhalb des Rostes im Canal *e* und strömt durch das Ventil *d* in den Cokscylinder *B*, wo es durch das Brennmaterial aufsteigt und durch die Leitung *s* zum Scrubber *A* gelangt. In dem Cokscylinder werden die geringeren Mengen Wasserdampf, welche aus dem Generator mitgerissen werden, zersetzt, so dass nur reines Wassergas zum Scrubber gelangt (D. P. 57412).

4. Feuerungsanlagen.

Ein von J. Schwager in Berlin construirter Rundofen zur Verdampfung, Vergasung und Verbrennung von organische Substanzen enthaltenden Laugen besteht aus den einzelnen Kammern *I*, *II*, *III* und *IV*. Die in diesen enthaltenen Laugen sind durch Sohlbänke *b* von einander getrennt. Auf letztere können Schieber *s* herabgelassen werden, so dass die Räume der einzelnen Kammern beliebig mit einander verbunden oder von einander abgeschlossen werden können. Die Kammern können, jede für sich durch Klappen *d*, mit dem Schornstein verbunden werden. Auf diese Weise ist ausser dem Rundbetrieb auch die Fertigstellung jeder einzelnen Kammer möglich (D. P. 61336).

Fig. 98.

Fig. 99.



M. Neuenburg ordnet unterhalb des Rostes, parrallel der Längsrichtung der Roststäbe Rohre an, mittelst welcher Pressluft in die Rostspalten eingeblasen wird (D. P. 4774).

Zur Erhöhung der Dauerhaftigkeit von Röstöfen, Flammöfen u. dgl. stellt J. Waters in Glasgow die Decke des Ofens aus grossflächigen Ziegeln her. Letztere sind mittelst Zapfen und Nuten einzeln an Tragstangen in solcher Weise aufgehängt, dass die Steine leicht verstellt und ausgewechselt werden können (D. P. 57026).

Die von E. de Strens in Rom angegebene Feuerung (Fig. 100) ist zusammengesetzt aus zwei über einander liegenden Rosten, von denen der obere die frische Beschickung erhält und mittelst Oberzuges die flüchtigen Producte verbrennt, während der untere mittelst Unterzuges die vom oberen Roste abgegebenen entgasten Teilchen verbrennt. Die Brenngase beider Feuer strömen in eine gemeinsame Mischkammer *M*. Der obere Rost *R* ist aus

dicken prismatischen Stäben *r* gebildet, um tief und nach unten sich engende Räume zum Verbrennen der gasigen Producte zu schaffen. An

Fig. 100.

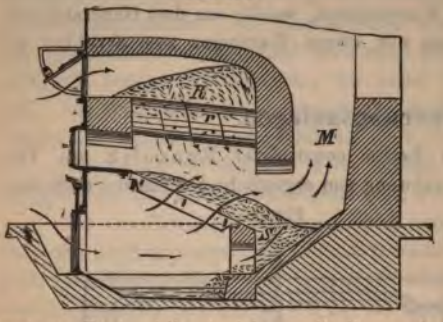
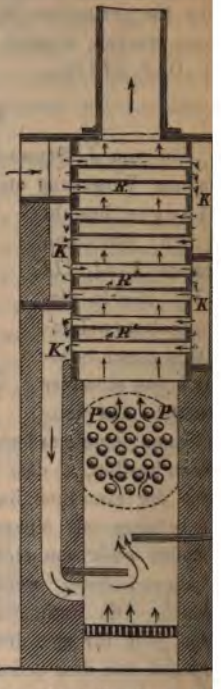


Fig. 101.



unteren Rost schliesst sich unmittelbar unter der Mischkammer ein vertiefter Raum *S* an zur Bildung einer glühenden Aschenmasse, so dass in die Mischkammer hoch erhitzte Luft treten kann (D. P. 60511).

Nach D. P. 59009 von M. Honigmann in Grevenberg wird ein Ueberhitzen der Röhren *P*, welche die zu erhitzenden Stoffe aufnehmen, vermieden, indem durch den Canal *K* überschüssige atmosphärische Luft der Feuerung zugeführt wird, welche in den Röhren *R* mit Hülfe der abziehenden Hitze vorgewärmt wird.

Blanchard in New-York. Feuerungsanlage (D. P. 56910). C. Otto in Greifenhagen. Feuerung mit teilweisem Kr processe D. P. 62017, Zusatz zu D. P. 41059.

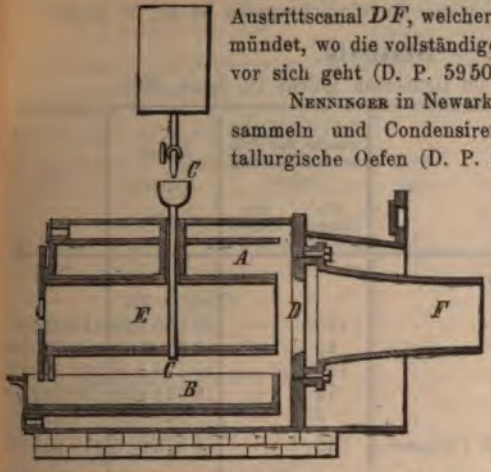
Edgar in Woodbridge, New-Jersey. Heizapparat. D. P. 55984. Feuerungsraum ist aus über einander gelegten, mit Luftcanälen versehe Ringen gebildet, zwischen denen und einem gelochten Luftzuführungs-Cylin das Brennmaterial in dünner Schicht sich befindet.

Zur Erzielung der Rauchverzehrung bei schräg liegenden Ros wird nach Gartmann (D. P. 61796) über und parallel zu den geneigt lieg den, am unteren Ende in Wasser tauchenden Roststäben ein zur Verbrennu zone führender Luftcanal angeordnet. Derselbe kann entweder durch über dem Rost befindliche Gewölbe gebildet oder getrennt angelegt wer Seine die frische Luft einlassende Klappe öffnet sich selbstthätig, sobald Abschlussdeckel der Feuerung behufs Aufgabe frischen Brennstoffes geö wird, schliesst sich aber nicht zugleich mit diesem Abschlussdeckel, son erst unter Einwirkung einer Regulirvorrichtung.

Swift in Barnstable, Mass. Feuerungsanlage für schwere Kohlenwas stoffe. Die durch den Trichter *C* dem flachen Behälter *B* zugefüh

flüssigen Brennstoffe verbrennen in dem Raum *A* nur unvollkommen. Die sich entwickelnden Dämpfe erwärmen das Luftzuführungsrohr *E* und mischen sich mit der im Rohr *E* vorgewärmten Luft in dem Austrittscanal *DF*, welcher in den zu heizenden Raum mündet, wo die vollständige Verbrennung der Dämpfe vor sich geht (D. P. 59508).

Fig. 102.



Nenninger in Newark. Vorrichtung zum Staubsammeln und Condensiren der Rauchgase für metallurgische Oefen (D. P. 56742).

Fraser u. Chapman in Birkenhead. Feuerungsanlage mit hohlen Roststäben, durch welche die Verbrennungsluft geleitet wird (D. P. 61304).

Bartels in Oschersleben construirt einen Treppenrost mit hohlen,

Fig. 103.

nach dem unteren Ende des Rostes zu verjüngten Roststabträgern. Dieselben enthalten Gruppen *d f* verschieden weiter Löcher in den Seitenwänden und in dem erweiterten, bis über die Brennstoffschicht hinausragenden Kopfe *e*, durch welche Luft einerseits zur Vergasung innerhalb der Brennstoffschicht, andererseits zur vollkommenen Verbrennung der Gase oberhalb der Brennstoffschicht geleitetwird. Zur Regelung des Brandes in den einzelnen Teilen des Rostes sind die hohlen Rostträger in mehrere für sich regulir- und abstellbare Abteilungen geteilt (D. P. 60539).

Thost in Zwickau bringt auf den Roststäben Cylinder an, welche mit spiralförmigen Rinnen versehen sind, um die zu dem Brennmaterial aufsteigende Luft sowol gegen die Längsrichtung als auch mehr vertical gegen die Oberfläche des Rostes zu leiten (D. P. 56124).

Apel in Osnabrück versieht die Roststäbe mit keilförmigen Ansätzen *a* und *b*, deren Keilflächen nach einer Richtung hin auslaufen. Infolge dessen kann man den Zwischenraum zwischen den Stäben dadurch ändern, dass man entweder die Stäbe mit den Köpfen *a* neben einander legt (Fig. 104) oder den Ansatz *a* des einen Stabes mit dem Ansatz *b* des folgenden Stabes abwechseln lässt (Fig. 105) (D. P. 61270).

Fig. 104.

Fig. 105.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 228.

Hörenz hat seinen Zugregeler[1]) unwesentlich verändert (D. P. 56189).

Der Feueranzünder von Fr. Sahlfeldt in Hannover besteht aus einer flachen, mittelst Drahtes an einer Stange befestigten Schnur aus reiner Asbestwolle, welche mit Borsäure imprägnirt worden ist (D. P. 61303).

Statistik.

1. Production im Deutschen Reiche im Jahre 1890.

Staaten und Landesteile	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben		Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
	als Hauptproduct	als Nebenproduct		
a) Steinkohlen.				
I. Preussen.				
Prov. Schlesien	125	—	20 075 620	110 216 017
„ Hannover	13	—	636 161	5 170 548
„ Westfalen	127	—	25 179 316	202 772 522
„ Rheinland	74	—	18 334 630	159 942 890
Uebriges Preussen[1])	3	—	148 089	1 421 867
Zusammen Königreich Preussen	342	—	64 373 816	479 523 844
II. Bayern.				
Reg.-Bez. Pfalz	15	—	255 002	3 183 875
„ Oberbayern, Oberfranken	7	—	535 744	5 092 442
Zusammen Königreich Bayern	22	—	790 746	8 276 317
III. Sachsen	38	—	4 150 842	41 156 605
IV. Elsass-Lothringen	2	—	774 670	7 694 816
V. Uebrige deutsche Staaten[1])	4	—	147 734	1 392 551
Zusammen Deutsches Reich	408	—	70 237 808	538 044 133
Im Jahre 1889	394	—	67 342 171	385 079 880
b) Braunkohlen.				
I. Preussen.				
Prov. Brandenburg	111	—	3 724 720	8 034 046
„ Posen	5	—	25 247	90 379
„ Schlesien	38	—	423 242	1 502 520
„ Sachsen	191	—	10 352 662	28 090 666
„ Hannover	3	—	44 735	131 447
„ Hessen-Nassau	35	—	267 046	1 124 305
„ Rheinland	31	—	630 782	897 887
Zusammen Königreich Preussen	414	—	15 468 434	39 871 250
II. Bayern	5	—	10 121	50 308
III. Sachsen	105	—	848 053	2 538 937
IV. Hessen	9	—	172 639	743 628
V. Braunschweig	5	—	567 578	1 752 777

[1]) Das schaumburgische Steinkohlenbergwerk zu Obernkirchen, welches zur Hälfte dem preussischen Fiscus, zur Hälfte dem Fürstlich Schaumburg-lippischen Fideicommiss gehört, ist bei „I. Preussen, übriges Preussen" in Spalte 1, „Producirende Werke" mitgezählt, in den Spalten 3 und 4 dagegen ist die Förderung dieses Werks nur zu einer Hälfte hierunter, zur anderen aber unter V. „Uebrige deutsche Staaten" aufgeführt.

Staaten und Landesteile	Zahl der Werke, welche das Product dargestellt haben: als Hauptproduct	als Nebenproduct	Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
VI. Sachsen-Altenburg	49	—	1 081 116	2 143 586
VII. Anhalt	13	—	868 054	2 546 962
VIII. Uebrige deutsche Staaten	4	—	37 031	121 390
Zusammen Deutsches Reich	604	—	19 053 026	49 768 838
Im Jahre 1889	605	—	17 631 059	44 349 314
c) Graphit.				
Deutsches Reich	36	—	4 355	295 684
Im Jahre 1889	28	—	3 327	172 488
d) Asphalt.				
I. Braunschweig	6	—	35 463	163 896
II. Uebrige deutsche Staaten	5	—	15 681	214 091
Zusammen Deutsches Reich	11	—	51 144	377 987
Im Jahre 1889	9	—	43 496	325 246
e) Erdöl.				
I. Preussen	6	1	2 249	338 178
II. Elsass-Lothringen	4	—	12 977	903 854
Zusammen Deutsches Reich	10	1	15 226	1 242 032
Im Jahre 1889	10	1	9 591	881 163

2. Ein- und Ausfuhr im Deutschen Reich in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1891 die Einfuhr	Ausfuhr	im Jahre 1890 die Einfuhr	Ausfuhr
an Braunkohlenteer-, Torf- und Schieferölen, sowie Destillaten aus solchen, mit Ausnahme der Schmieröle	7 245	777	3 664	7 753
„ Petroleum und Petroleumdestillation soweit nicht nachstehend genannt	6 763 185	1 500	6 468 037	1 505
„ Schmierölen, mineralischen	606 662	3 274	523 105	3 595
„ Mineralöl (Petroleum) für andere gewerbliche Zwecke als die Schmieröl-, Leuchtöl- oder Leuchtgasfabrikation	16 156	—	17 029	—
„ Steinkohlenteerölen, schwer.	18 332	18 567	12 344	22 911
„ Mineralöl (Petroleum) zur Reinigung, Raffinirung etc. in inländischen Betriebsanstalten	93 182	—	100 899	—
„ Steinkohlen	50 328 262	95 364 342	41 645 411	91 480 504
„ Coks	3 187 982	13 542 979	3 512 276	10 748 064
„ Braunkohlen	68 055 811	172 853	65 064 141	184 818

XXIII. Zucker.

1. Allgemeines.

Im Chem. Z. Rep. 1892, 86 wird die Ueberlegenheit der österreichischen Rohzuckerfabriken in Hinsicht rationeller Dampferzeugung und -Verwendung betont. Die hohen Kohlenpreise und Kohlenfrachten, welche die Industrie dieses Landes zu tragen hat, sind die natürliche Ursache hiervon. Horsin-Déon (Sucr. ind. 1892, 196) teilt verschiedene Zahlen über Kohlen- und Dampfverbrauch in Rohzuckerfabriken mit, welche die genannte Thatsache bestätigen. Viele österreichische Rohzuckerfabriken gebrauchen nur 65 bis 70 kg Dampf auf 100 kg Rüben, oder ca. 50 bis 55 kg auf 100 l Saft; ja in besonders gut geleiteten Fabriken (Onval, Konrin) kommt man schon mit 53·4 kg Dampf auf 100 kg Rüben oder 46 kg auf 100 l Saft aus, während in Frankreich häufig 75—77, ja oft 85—90 kg Dampf auf 100 kg Rüben erforderlich sind.

Ueber Dampferzeugung und Verwendung in Zuckerfabriken äussert sich Cambier (J. fabr. sucre 1892, 21), welcher ein Anhänger der Jelinek-schen Principien ist. Sachs dagegen (Sucre belge 1892, 346) findet Jelinek's Anschauung, dass es richtig sei, wenige Maschinen bester Construction mit hoher Dampfspannung zu betreiben, und den zum Verdampfen nötigen Dampf geringerer Spannung direct besonderen Kesseln zu entnehmen, unzutreffend. Nach ihm beruhen die Angaben über die in den Dampfmaschinen der Zuckerfabriken stattfindenden Verluste auf einer irrtümlichen Auslegung gewisser Formeln durch Jelinek u. a. sowie auf einer Verwechselung von Dampf- und von Wärmeverlusten. In Chem. Z. Rep. 1892, 191 wird aber betont, dass die Praxis bisher den von Jelinek vertretenen Principien Recht gegeben hat.

Nach D. Zuckerind. 1891, 989 „der Zucker-Trust der amerikanischen Raffineure und die deutschen Zuckerfabrikanten" scheint der Trust seine Spitze gegen die Producenten des Rübenzuckers zu kehren. Dank dem Trust und dem Schutz, den die Mc. Kinley-Bill dem raffinirten Zucker gewährt, braucht nun der Consument in Amerika für seinen Zucker nicht mehr exorbitante Preise anzulegen: er bekommt ihn jetzt thatsächlich für die Hälfte des Preises der letzten Jahre, während der Trust seinen Gewinn aus den Taschen der ausländischen Producenten holt. Ob Amerika zur absoluten Unabhängigkeit von der europäischen Zuckerproduction gelangen wird, das hängt — wie auch das Journal des fabricants de sucre wiederholt betont hat — nur von den deutschen, österreichischen und französischen Fabrikanten ab; sie müssen sich untereinander verständigen und für sich Syndicate schliessen, damit dem Rübenzucker seine Ueberlegenheit erhalten bleibt. Wenn der Preis des Zuckers in Europa abhängig sein soll vom Wert des Productes in Cuba, wo das System der Centralfabriken das Uebergewicht zu erreichen strebt, und wo die Nordamerikaner durch ihre privaten Bezie-

hungen, wie durch den mit Spanien geschlossenen Handelsvertrag einen entscheidenden Einfluss ausüben, so würde das in kurzer Zeit den Untergang einer grossen Zahl von Zuckerfabriken diesseits des Oceans zur Folge haben.

Das von den rheinischen Zuckerraffinerien geschlossene Cartell beabsichtigt nach D. Zuckerind. 1891, 991 lediglich eine Contingentirung ihrer Production zur Verhütung des Sinkens der Preise.

E. v. Lippmann veröffentlicht in „Sugar cane" eine Zuschrift (auch in D. Zuckerind. 1892, 654), nach welcher ein grosser Teil der deutschen Raffinerien mit der Qualität unserer Rohzucker unzufrieden ist, weil besonders der Gehalt an organischen Substanzen fortwährend zunimmt. Auf alle Klagen antworten nun die Rohzuckerfabriken, dass Rohzucker, gleichviel welcher Art, auch der schlechteste, welchen in Deutschland Niemand anrühren würde, von den englischen Raffinerien gekauft und verarbeitet werde.

Die Rübenzuckerfabrikation in Nordamerika wird in mehreren Abhandlungen in D. Zuckerind. 1892, 53, 74, 113, 147, 218, 288, 399; Sucr. ind. 1891, 720 und Sugar cane 1891, 298, 1892, 12 besprochen. Die Ansicht, dass die Rentabilität dieser Industrie in erster Linie nicht von guten Rüben, sondern von dem Vorhandensein guter und billiger Arbeitskräfte abhänge, dürfte wohl das Richtige treffen. Während manche Californien und die übrigen Staaten am stillen Ocean für die Rübenzuckerfabrikation als vortrefflich geeignet erklären, weisen indessen andere darauf hin, dass klimatische und landwirtschaftliche Verhältnisse der Entwickelung dieser Industrie in Nordamerika entgegenstehen, und dass dieselbe überhaupt nur mit den zur Zeit gewährten Prämien lebensfähig sei.

Verschiedene kleinere Artikel der D. Zuckerind. beschäftigen sich mit der Rübenzuckerindustrie in Griechenland 1892, 113, in Schweden 1892, 289 und in Spanien 1892, 289 u. 400. Ueber die Rübenzuckerfabrikation in Russland in der Campagne 1890/91 wird in Przegl. Techn. 1891, 220; Chem. Z. Rep. 1892, 25 berichtet.

2. Rübenbau und Rübenernte.

Bei dem schon früher[1]) erwähnten Verfahren von Nowoczek (D. P. 57245) zur Vermehrung von Runkelrüben auf ungeschlechtlichem Wege trennt man sowol die aus den Achseln der Blätter, als auch die aus den schlafenden Knospen hervorwachsenden Sprossen oder Laubtriebe von der Mutterrübe, wobei von dem Fleische der Mutterrübe nur wenig daran bleiben darf, und lässt sie im Vermehrungsbeete oder auf freiem Grunde zu selbstständigen Pflanzen heranwachsen. Um die Schnittflächen der Stecklinge vor Fäulniss zu schützen, werden dieselben vor dem Einpflanzen mit Holzkohlenpulver bestreut. Dies interessante Verfahren bezweckt neben Vereinfachung und grösserer Sicherheit der zweckmässigen Auslese die möglichste Fortvererbung guter Eigenschaften. Es ist bekannt, dass der Zuckergehalt der

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 233.

Rüben, welcher noch vor wenigen Jahrzehnten nur 10—12 Proc. betrug, heute vielfach 18 und mehr Proc. beträgt; dass aber derartige mit hervorragend guten Eigenschaften behaftete Rüben dieselben keineswegs immer auch auf ihre Nachkommenschaft vererben, weil sie der sexuellen Samenbildung unterliegen. Bei letzterer kommen, wie auch in der Tierwelt, Rückschläge (Atavismen) vor. Diese waren erst unerklärlich; als man sich aber mit den Beobachtungen abgab, wie die Befruchtung vor sich gehe, fand man, dass kein Individuum fähig ist, sich selbst zu befruchten, weil jedes Individuum entweder erst die Pistille und dann die Staubfäden ausbildet, oder umgekehrt in das Befruchtungsstadium eintritt. Unsere Zuckerrüben sind daher auf Fremdbestäubung angewiesen, wobei sehr viel die Insecten helfen. Hierin liegt der Grund, dass bei Samen einer und derselben Rübe, obgleich die Mutter oft ausgezeichnet gewesen ist, im Zuckergehalte ihrer Nachkommen Schwankungen von 4—6 Proc. vorkommen. Um diese Unzuträglichkeiten zu vermeiden, hat Prof. Nowoczek in Kaaden (Böhmen) sein Verfahren ersonnen, worüber u. a. der Erfinder selbst (Oest. Z. Zuckerind. 1891, 645; D. Zuckerind. 1891, 881 u. 1058), der altbekannte Rübensamenzüchter Knauer (D. Zuckerind. 1892, 341 u. 865) und Briem (D. Zuckerind. 1892, 454) sowie Hollrung (D. Zuckerind. 1892, 499) berichten.

Briem (D. Zuckerind. 1892, 705) bespricht die Frage der Polarisation der Samenrüben, Kudelka (ibid. 1891, 1100) die Wertschätzung der Rübensaat. Zur Kenntnis des mikroskopischen Baues der Zuckerrübe liefert Briem einen Beitrag (Oest. Z. Zuckerind. 1891, 1525).

Hollrung teilte seine Erfahrungen über Rübenschädiger, insbesondere Nematoden[1]) mit (vgl. D. Zuckerind. 1891, 1253; 1892, 566, 629, 669, 777, 834 u. 869). In zwei Referaten (D. Zuckerind. 1891, 930 u. 1892, 1049) hat Hollrung die wesentlichsten neueren Versuchsresultate der seiner Leitung unterstellten Station für Nematodenvertilgung zusammengefasst. Zunächst wurden Versuche angestellt, wie man die Rübenernte oder den Schlamm der Schlammbassins so desinficiren könne, dass man ihn ungestraft wieder auf den Acker bringen darf. Die alte Methode, den Rübenschlamm oder Erde mit grossen Mengen Staubkalk zu verarbeiten, erfordert viel Kalk und Arbeit, um den gewünschten Erfolg zu erzielen. Verf. hat nun das Wasser, welches mit der Rübenerde in die Schlammbassins lief, bei einem Versuche mit Schwefelsäure angesäuert, bei einem anderen Versuche demselben durch Zusatz von Kalkwasser eine Alkalinität von 0·13 gegeben. In beiden Fällen zeigten sich in dem so behandelten Schlamme der Bassins die Nematoden vollständig vernichtet, während derselbe Schlamm nur mit gewöhnlichem Wasser behandelt, eine Unzahl Nematoden gezeigt hatte. Er empfiehlt deshalb die Abwässer mit einer Alkalinität von 0·05 durch die Schlammbassins laufen zu lassen. Hollrung hat ferner stets in den vom Einflusse in die Schlammbassins weiter abgelegenen fettigeren Massen des Schlammes wenig

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 5, 229; 6, 227; 8, 251; 9, 269; 11, 241; 12, 229; 13, 232.

der gar keine Nematoden gefunden, während sie in dem sandigen schweren Schlamm unmittelbar an den Einläufen massenweise nachgewiesen werden konnten. Er empfiehlt deshalb, wenn man die Alkalinität in der angegebenen Höhe nicht erhalten könne, nur denjenigen Schlamm auf den Acker zurückzubringen, welcher weit von der Einmündung in die Schlammbassins sich ablagert. Es hat sich herausgestellt, dass die Verbreitung und Entwickelung der Nematoden begünstigt wird durch das tiefe Pflügen, tiefe Aufarbeiten und Auflockern des Bodens, während durch das flache Pflügen die Lebensbedingungen der Nematoden erschwert werden; in bindigem festen Boden können sie überhaupt nicht aufkommen. Als wirksamste Hülfe gegen die Nematoden wird auch von Hollrung der Fangpflanzenbau[1]) empfohlen. Die reine Fangpflanzenbrache hat sich allerdings trotz der guten Resultate aus pecuniären Gründen nicht besonders eingeführt, dagegen hat die Modification derselben, der combinirte Fangpflanzen-Kartoffel-Anbau, Beifall gefunden.

Mit der Bezeichnung Rübenschwindsucht wird von den Landwirten eine eigentümliche Krankheit der Zuckerrübe belegt, welche nach Hollrung (D. Zuckerind. 1892, 669) neuerdings die Rübenfelder der Provinz Sachsen heimsucht. Das Auftreten der sogen. Schwindsuchtsrüben ist auf die spätere Zeit des Jahres beschränkt, gewöhnlich erscheinen sie im August. Zunächst verlieren an einzelnen Rüben die ältesten Blätter ihre Straffheit, nehmen gelbe Farbe an, legen sich platt auf den Erdboden nieder und vertrocknen. Nach und nach, d. h. im Verlaufe von 3 bis 4 Wochen folgen die nächstältesten Blätter diesem Beispiele, bis endlich auch die Herzblättchen an die Reihe kommen. Ehe diese jedoch der Krankheit zum Opfer fallen, leben sie noch einmal für kurze Zeit auf. Nach diesem letzten Aufflackern der Lebensthätigkeit gehen auch die Herzblättchen ein und vertrocknen. Dieser eigentümliche Verlauf der Krankheit hat Anlass zu der Bezeichnung „Rübenschwindsucht" gegeben. Nach Hollrung ist diese Krankheit die Folge einer sehr starken Infection durch die Nematode.

Aus Versuchen von Marek (D. Zuckerind. 1892, 97, nach dem „Landwirth") über den Wurzelbrand der Rüben und dessen Ursachen[2]) ist die Bodenart auf die Erkrankung der Rübenpflänzchen von Einfluss. Bei feinsandigen Bodenarten ist neben der Beize der Rübenknäule mit Carbolwasser oder Kupfervitriollösung auch die rechtzeitige Lüftung des Bodens bei dem Aufgehen der Pflänzchen durch Hacken zu berücksichtigen. Karlson (Z. Zuckerind. 1891, 371) macht weitere Mitteilungen[2]) über den Rübenwurzelbrand. Der Wurzelbrand junger Rübenpflanzen wird von Wimmer geschildert (n. Z. Zuckerind. 1892, 309).

Dass die Enchytraeen (sehr kleine Ringelwürmer mit paarig angeordneten Borstengruppen; häufig in der Erde der Blumentöpfe anzutreffen) die Rübenkrankheit durch Einbohren in das Wurzelgewebe der Rüben ver-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 5, 229; 6, 227; 8, 251; 9, 269; 11, 241; 12, 229; 13, 232. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 233.

ursachen, konnte Hollrung (D. Zuckerind. 1892, 870) nicht mit Sicherheit feststellen.

Im Journ. d'agric. pratique behandelt Blanchard die wichtigsten Rübenschädiger wie: Aaskäfer, Schildkäfer, Rübenrüsselkäfer, Engerling, Moosknopfkäfer. Verschiedene kleine Feinde der Zuckerrübe (Gammaraupe, Aaskäferlarve, Schildkäfer, Drahtwurm etc.) bespricht Hollrung (D. Zuckerind. 1892, 777). Die Herzfäule der Zuckerrüben bespricht v. Thümen in der „Wiener Landw.-Ztg." (D. Zuckerind. 1891, 1427).

3. Aufbewahrung der Rüben.

Vibrans in Wendhausen theilt ein Verfahren (D. P. 57342) zur Aufbewahrung von Rüben und landwirtschaftlichen, wasserreichen Bodenerzeugnissen überhaupt mit. Es werden unterhalb der Mieten in der Erde Canäle angeordnet, welche ausserhalb der Aufbewahrungsräume mit der Aussenluft in Verbindung stehen, so dass die in den Canälen befindliche Luft nach auswärts frei ausströmen und die ihr aus der Erde mitgeteilte Wärme nicht an die in der Miete befindlichen Früchte abgeben kann. Statt der Canäle kann auch eine die Wärme nicht leitende Schicht angewendet werden. Wie Vibrans schon vor Jahren (vgl. D. Zuckerind. No. 9 von 1884) betonte, übt die Lufttemperatur von Mitte October ab so gut wie gar keinen Einfluss auf das Keimen von eingemieteten Rüben, Kartoffeln etc., weil sie sich im Durchschnitte unter der für die Vegetation geeigneten Temperatur bewegt, wogegen die Erdwärme Anfang November noch circa + 9° hat und bis Mitte December erst auf + 6° herabsinkt. Hieraus schloss er, dass, wenn man die Rüben so einmietet, dass die Erdwärme durch eine die Wärme nicht leitende Schicht von der eingemieteten Frucht abgehalten oder abgeleitet wird, diese nicht durch die Lufttemperatur zum Auswachsen veranlasst werden kann. Dies hat sich bestätigt. (D. Zuckerind. 1891, 1289.)

Vibrans hat unter einer Rübenmiete eine Asphaltschicht 1 cm stark der Art gelegt, dass nicht allein die Rüben, sondern auch die Erddecke auf der Asphaltplatte lag. Das Resultat war, dass die Rüben dieser Miete nur 0·15 Proc. Zucker in $2^1/_2$ Monaten verloren, während die gleichen Rüben, in einer Miete nach der gewöhnlichen Art eingemietet, $2^1/_2$ Proc. Zucker eingebüsst haben. Der Versuch ist mit einer gegossenen Asphaltplatte ausgeführt; da solche aber, ohne sie zu zerstören, nicht von der Herstellungsstelle zu entfernen ist, so will Vibrans 2 m lange, 1 m breite und 1 cm starke Isolirplatten aus porösem nachgiebigen vegetabilischem Stoff, welcher mit Goudron getränkt ist, verwenden. Es ist notwendig, die Platten mit Kalkmilch zu überstreichen, wenn man sie auf einander legen will. Mit einem Kostenaufwand von 5 Mk. können 4 Ctr. Zucker pro Morgen mehr gewonnen werden.

Braune fällt (D. Zuckerind. 1892, 417) ein günstiges Urteil über dies Verfahren. Nach Claassen (D. Zuckerind. 1892, 600) sind jedoch diese

günstigen Resultate nur scheinbare, weil die ganze Versuchsanstellung eine falsche war. Auch Engel (D. Zuckerind. 1892, 369) weiss von negativen eigenen Ergebnissen mit der Vibran'schen Methode zu berichten, während von anderen Seiten die Methode sehr gerühmt wird.

Sostmann (D. Zuckerind. 1891, 1460 u. 1892, 122) hält die Abdeckung der Erde unter den Mieten für zwecklos. Er empfiehlt die Prüfung einer von ihm herrührenden Methode des Einmietens, welche darin besteht, dass die Mieten mit 1 bis 2 Fuss Erde seitlich beworfen werden, während die obere Kante 6 bis 10 Zoll breit in der ganzen Länge offen bleibt. Die Rüben können dann die durch die eigene Erwärmung infolge Nachreifens entwickelte Wärme frei abgeben, bis die Aussentemperatur resp. starke Regen die volle Bedeckung erforderlich machen. Bei Eintritt wärmeren Wetters ist die Bedeckung wieder zu entfernen, stets aber ist die Temperatur der Mieten zu controliren. Vibrans (D. Zuckerind. 1892, 232) bestreitet die Beweiskraft der Versuche von Sostmanns.

Baudry (D. Zuckerind. 1891, 1256) fand, dass die Rüben in geschlossenen Erdmieten innerhalb 55 Tagen 1·4 Proc. Zucker und 5·9 Proc. vom Gewicht verloren hatten, während sie in Luftmieten (in einem Schuppen auf Haufen gelegt und mit etwas Stroh bedeckt) in 52 Tagen um nur 0·7 Proc. Zucker, dagegen um 10·8 Proc. am Gewicht zurückgingen.

Wrede (D. Zuckerind. 1891, 1256) empfiehlt, die Rüben im Herbst zunächst einen halben Fuss hoch mit Erde zu bewerfen, hierüber bei passender Gelegenheit eine dünne Schicht Kainit, Spreu oder Kaff zu streuen und dann erst die stärkste Erdschicht folgen zu lassen. So behandelte Mieten sollen zumeist nur bis zur Zwischenlage gefrieren und sich leichter öffnen lassen. Das Auftauen der Mieten mit Kainit hat er für nutzlos befunden. — Für die Anlegung von Luftmieten empfiehlt das technische Bureau von Hornung u. Scheibner, Berlin, (ib.) ein System.

Claassen (N. Z. Zuckerind. 1892, 334) betont, dass bei den gewöhnlich angestellten Einmietungs-Versuchen nur der Zuckergehalt, nicht aber auch die Gewichtsveränderung berücksichtigt worden sei. Während in grossen gewöhnlichen Mieten oder in gelüfteten, gegen Regenwasser geschützten Mieten die Rüben an Gewicht (bis zu 10 Proc.) fast stets verlieren, zeigen sie umgekehrt in kleinen Erdmieten oder flachen, ungedeckten Haufen meist eine Gewichtszunahme (bis zu 5 Proc.); in grossen ungedeckten Haufen nehmen sie zu oder (in der Regel) ab. Claassen empfiehlt regelmässige Temperaturbestimmungen der Mieten an möglichst vielen Stellen. — Derselbe hat über Rübentriebe und deren Einfluss auf den Zuckerverlust eingemieteter Rüben seine Erfahrungen mitgeteilt. (Z. Zuckerind. 1892, 383.)

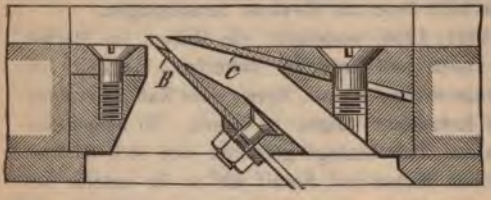
4. Saftgewinnung.

Der Herstellung der Rübenschnitzel widmet man nach v. Lippmann (Chem. Z. 1892, 500) in Oesterreich weit mehr Aufmerksamkeit als anderwärts; man findet dort fast stets mehrere grosse, langsam laufende, mit

eigenem directen Dampfbetrieb versehene Schnitzelmaschinen, die vorzügliche Schnitte liefern. In Deutschland haben sich in den letzten Campagnen die Messer von Bergreen [1]) vielfach bewährt. Das ihnen zu Grunde liegende Princip des Doppelmessers ist in Oesterreich schon 1880 angewendet. Die Bergreenmesser verlangen nach Dewald (D. Zuckerind. 1891, 1719) ein genaues Einsetzen in die Kasten. In dem Maasse, wie die Dachrippen durch den Gebrauch kürzer werden, verschlechtern sich die Schnitzel; auch ist bei den Dachrippen unausgesetzt die Stellung der Vorlage zu verändern. Bei den Bergreenmessern liegt ein wesentlicher Vorteil darin, dass bei derselben Messerteilung (28er Teilung) an der Vorlage überhaupt nicht zu stellen ist, während es ganz gleichgültig ist, ob neue Messer oder bis zur äussersten Grenze der Brauchbarkeit abgenutzte eingesetzt werden, da der Schneidewinkel immer derselbe bleibt.

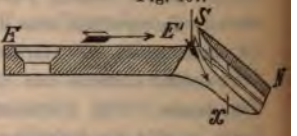
An seinen Rückenschnitzelmessern mit massiven, dreieckigen Schnittzacken hat Bergreen (D. P. 56557 u. 61261) Verbesserungen angebracht. Das im D. P. 50007 [2]) beschriebene Messer *B* ist mit einem flachen Messer *C* vereinigt, dessen Abschrägung nach oben gerichtet ist, und dessen glatte Unterfläche zur Abführung der zwischen *B* und *C* gebildeten Schnitzel dient.

Fig. 106.



Bei dem Schnitzelmesser von Rassmus (D. P. 58237) liegen die Auflagerschenkel

Fig. 107.

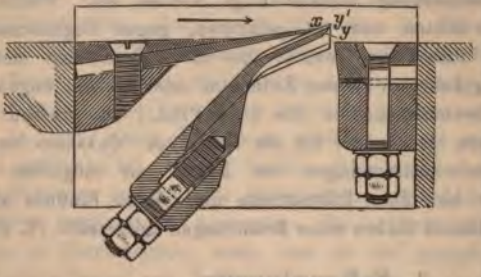


EE^1 vor der Schneide SN und sind mit letzterer durch Rippen x verbunden, welche den Austritt der Schnitzel (in Richtung der Pfeile) ermöglichen.

Nach dem D. P. 58498 (Zus. zu D. P. 53021 [3]) ordnet Rassmus, um ein Verstopfen der oberen Messer *h* zu verhüten Schlitze *s* in den Obermessern an.

Fig. 108.

Fig. 109.



Bei dem Doppelschnitzelmesser (D. P. 61074) von Rassmus werden zur Sicherung des Abstandes zwischen Ober- und Untermesser Rippen y auf der oberen Fläche des Untermessers oder auf der unteren Fläche de

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 12, 282; 13, 235. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 12, 232.
[3]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 236.

Obermessers angebracht, welche Rippen die unmittelbare Auflage des Obermessers auf dem Untermesser unter Belassung eines gewissen Abstandes zwischen den oberen Kanten y des Untermessers und der Schneide x des Obermessers sichern.

D. P. 61075 desselben Erf. betrifft eine Vorrichtung zum Einstellen des Obermessers von Doppelschnitzelmessern.

Das Schleifen der Diffusionsmesser auf elektrischem Wege[1]) führt Beaudet mit gutem Erfolge aus. Nach Lalo bildet hierbei die Einwirkung der Säure das hauptsächliche und die Elektricität das nebensächliche Moment (Bull. ass. chim. 1891, 96).

Neuerungen in der Construction der Diffusionsmesser beschreiben d'Hennezel und Cardon (Fr. P. 213102). Ein Gasofen zum Härten der Diffusionsmesser giebt Lachaume an (Fr. P. 213279). Einen stellbaren Messerkasten für Rübenschneidmaschinen beschreibt Kodl (Böhm. Z. Zucker. ind. 1892, 177), eine Schnitzelmaschine Hillebrand (D. P. 59462). Ein Zerkleinerungsapparat für Rübenschnitzel von Neide (D. P. 58911) wird in der D. Zuckerind. (1892, 158) ungünstig beurteilt.

Die neue Diffusionsmethode von Weyr (Böhm. Z. Zuckerind. 1892, 181; Chem. Z. Rep. 1892, 39) besteht darin, dass man den mit frischen Schnitten gefüllten Diffuseur nicht mit Saft aus dem vorhergehenden (und unter hydraulischem Druck) anlässt, sondern mit klarem Safte aus der ersten Saturation (und unter natürlichem Gefälle). Es ergab sich, dass reinere Säfte gewonnen werden, weniger Kalk zur weiteren Arbeit nötig ist und eine erhebliche Mindereinfuhr von Wasser in die Säfte (durch Fortfall der hydraulischen Bewegung) eintritt. Da neben der Reinheit auch der Zuckergehalt des Saftes steigt, so muss man, nach 3—5 Arbeitsgängen nach neuem System, 1—2 nach altem folgen lassen. Wolff (D. Zuckerind. 1892, 941) beurteilt das Weyr'sche Verfahren abfällig.

Den gegenwärtigen Stand der Diffusionsarbeit beurteilt Hulla (Böhm. Z. Zuckerind. 1892, 397).

Die Diffusionsversuche von Herzfeld[2]) (Z. Zuckerind. 1891, 295) zeigen, dass die „unbestimmbaren Zuckerverluste" (von 1 Proc. und darüber) entgegen der bisherigen Annahme nicht existiren. Er fand bei Verarbeitung von Schossrüben, sog. saftarmen Rüben, angefaulten Rüben und Frostrüben und bei heisser Arbeit (also bei Ausschluss von Gärung in der Batterie) die Summe des Polarisationszuckers des Rohsaftes, der ausgelaugten Schnitte und des Ablaufwassers bis auf wenige Promille gleich dem in den Rüben vorhandenen.

Mitteilungen über Diffusion macht Karlik (Böhm. Z. Zuckerind. **15**, 401; Z. angew. Ch. 1891, 527). Eine Batterie, welche aus 16 Gefässen besteht, und bei welcher 14 Gefässe gefüllt sind, ermöglicht eine sehr gute Auslaugung der Rübenschnitte, vorausgesetzt, dass der Füllungsquotient 50

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 237. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 237

beträgt, dass 200 Gefässe des Tages gefüllt werden, dass die mittleren 9 Gefässe auf 69° (55° R.) angewärmt werden, wobei ein Saftabzug von 1 kg Saft auf 1 kg verarbeitete Rübe vollkommen genügt. Dieselbe Auslaugung der Schnitte ermöglicht auch eine 20gliederige Batterie, bei welcher 18 Gefässe thätig sind, vorausgesetzt denselben Füllungsquotienten, dieselbe Anzahl täglich abgefertigter Diffuseure, wie im ersteren Falle, wobei es genügte, die 12 mittleren Gefässe bei einer Temperatur von blos 56° (45° R.) zu erhalten, jedoch sanken dann die Quotienten des Diffusionssaftes unter den Quotienten des Rübensaftes. Die Bewegung des Diffusionssaftes wird behindert durch eine jedesmalige Einschaltung von einem frischen Gefässe in die Reihe der gefüllten Gefässe, doch hat diese Behinderung ihre Grenzen, und zwar bis zur Zahl 9; sobald man zu einer 9gliederigen Batterie das 10., 11., 12. bis 14. Gefäss einschaltet, ist diese Verzögerung der Umlaufszeit des Diffusionssaftes fast nicht bemerkbar, so dass eine 16gliederige Batterie ihren Saft mit derselben Geschwindigkeit fliessen lässt wie eine 12gliederige Batterie.

Das Diffusionsverfahren nach Berghoff wird von Nickisch empfohlen (Böhm. Z. Zuckerind. **15**, 213).

Der Diffuseur mit unterer Entleerung von Rod (Oest. Ung. Priv. vom 13. Aug. 1891) wird in Böhm. Z. Zuckerind. (1892, 212) besprochen.

Rassmus (D. P. 59834) setzt zur Verteilung von heissem Saft in gefrorenen Rübenschnitzeln mitten in die Diffuseure eine massive oder hohle Säule mit schneckenförmig angeordneten Abzweigungen oder Flügeln ein. Die Vorrichtung ermöglicht, auch bei Frostrüben die volle übliche Arbeitsleistung der Zuckerfabrik einzuhalten.

Nach Saftanalysen von Seyffart (D. Zuckerind. 1892, 89) wird der Gyps des Betriebswassers in der Diffusion zersetzt unter Aufnahme des Kalkes von den Schnitzeln und unter Bildung von löslichem schwefelsaurem Alkali: Späterhin kann vielleicht in den Scheidepfannen wiederum eine Umsetzung unter Rückbildung des Gypses stattfinden, wodurch die mitunter hohen Aschen der Rohzucker, welche unter Benutzung schlechten Diffusionswassers hergestellt sind, ihre Erklärung fänden.

Bouillant, Neuerungen in der Diffusion (Fr. P. 211484).

Die Rückführung der Syrupe in die Diffusionsbatterie nach Manoury[1]) hat Karlik mit ungünstigem Erfolge versucht.

In letzter Zeit verwendete man besondere Aufmerksamkeit auf die möglichste Reinigung des zu den Scheidepfannen gehenden Rohsaftes von mitgerissenen Fasern; zu diesem Zwecke wurden von Pillhardt,[2]) Kuffner, Mik und Forstreuter einfache und sicher wirkende Pülpefänger construirt.

Der Apparat von Kuffner (D. P. 59699) besteht aus einem System von Siebröhren *C* (Fig. 110), welche zwischen zwei in einem Gefässe *A* eingesetzten Böden *B B* eingehängt oder eingeschoben sind und steife auf ihrer ganzen

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **8**, 263; **10**, 266; **12**, 233. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 238.

Oberfläche durchlöcherte Wandungen besitzen, welche zum Absieben des Niederschlages dienen. Die Flüssigkeit tritt durch Stutzen *d* ein und durch Stutzen *e* wieder aus. Zur Reinigung des Apparates vom Niederschlage öffnet man den oberen Deckel *D*, durchfährt die Siebrohre mit Bürsten und entleert den Niederschlag durch den Deckel *N* im unteren conischen Teile des Filters.

Fig. 110.

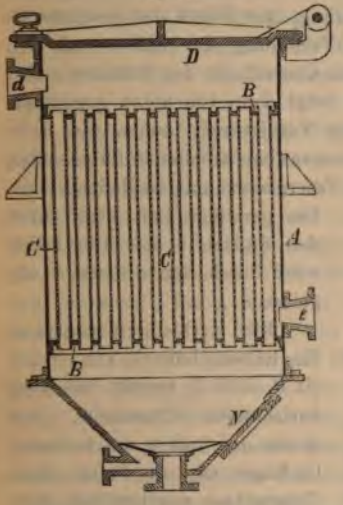
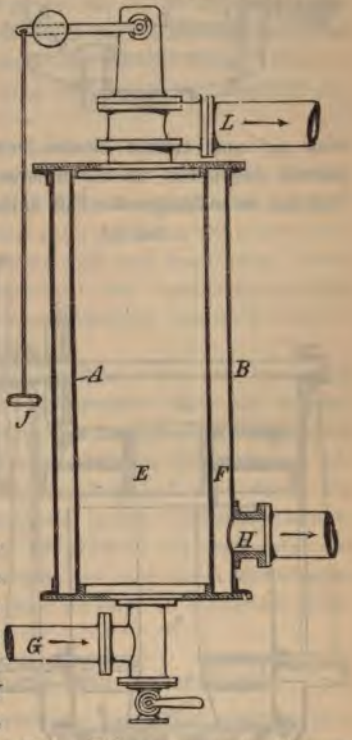


Fig. 111.



Noch einfacher ist der Mik'sche Pülpefänger (D. P. 57867), Fig. 111. Bei demselben tritt der Diffusionssaft unten durch das Rohr *G* in einen geschlossenen Siebcylinder *A*, der mit einem Mantel *B* umgeben ist. Der entpülpte Saft fliesst durch das Rohr *H* ab. Die aufgefangenen Schnitzel, welche sich (da sie unter Druck stehen) oben im Siebcylinder ansammeln, können durch das Rohr *L*, nach Oeffnung eines Ventiles, das durch den Griff *J* regulirt wird, zweckmässig dem in Füllung begriffenen Diffuseur zugeleitet werden.

Der Forstreuter'sche Pülpefänger (D. P. 60397), Fig. 112, besteht aus einem Behälter mit einem Siebzwischenboden *a*. Letzterer ist nahe dem Rande um die Achse *b* drehbar. An der gegenüberliegenden Seite ruht derselbe auf einem starken Gummiblock *c*, welcher in einem an der Gefässwand angebrachten Halter *d* befestigt ist. Auf der oberen Seite trägt das Sieb über dem Gummiblock eine Verstärkung *e*, auf welche die Daumen einer durch die Gefässwand *g* hindurchreichenden Daumenwelle *f* wirken. Letztere hat drei Daumen, welche scharf abgesetzt sind, so dass jedesmal, wenn ein

Daumen die Verstärkung *e* freigiebt, das Sieb durch das unmittelbar vorher beim Niederdrücken der Verstärkung *e* stark zusammengepresste Gummi plötzlich um den Absatz des Daumens hochgeschnellt wird. Der Rohsaft tritt durch den Stutzen *h* in das Gefässe in und erfährt durch die über dem Stutzen befindliche Haube *h'* eine Bewegungsänderung, zum Zweck der gleichmässigen Verteilung des Saftes auf den vollen Querschnitt des Gefässes. Der Saft steigt dann von unten gegen das Sieb auf und erfährt hierbei bereits eine Vorfilterung, indem die beim Rütteln des Siebes von der unteren Fläche desselben abfallende Pülpe einen Teil der im aufsteigenden Saft enthaltenen Fasermassen mit zu Boden reisst.

Fig. 112.

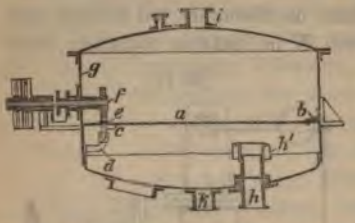
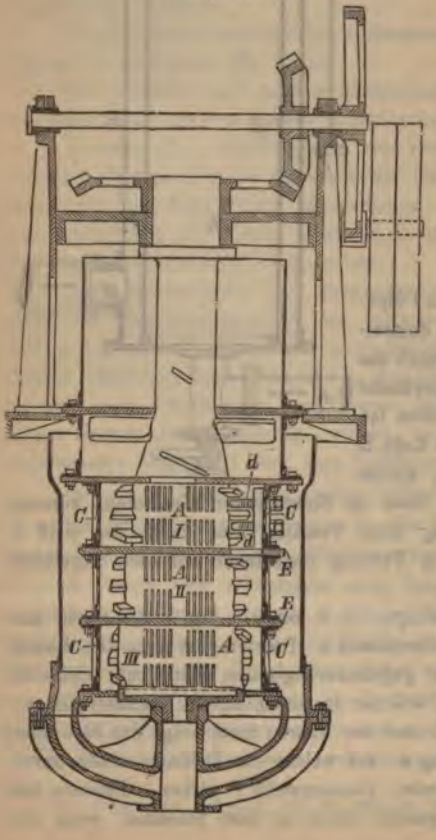


Fig. 113.



Der gereinigte Saft fliesst durch den Stutzen *i* ab. Die Pülpe wird durch den Stutzen *k* abgelassen.

Ein Zerkleinerungsapparat für Rübenschnitzel von Neide (D. P. 58911) besteht aus zwei horizontalen Trommeln, von denen die untere am äusseren Umfange mit in Form eines Gitternetzes angebrachten Messern versehen ist und im Innern eine Transportschnecke enthält, während die obere Presstrommel mit elastischem Ueberzuge bekleidet ist.

Bei der Schnitzelpresse von Bergreen (D. P. 56110) rotirt in dem Cylinder *C* der excentrisch angeordnete Cylinder *A*. Nachdem die Schnitzel in der Kammer *I* abgepresst sind, werden sie den Kammern *II* und *III* zu weiterer Pressung durch Oeffnungen, welche in den Zwischenböden *E* angeordnet sind, zugeführt. Zur Regulirung der Pressung dienen Bolzen *d*, welche mehr oder weniger in das Innere des Pressraumes vor-

geschoben werden können. Hahne (D. Zuckerind. 1892, 19) empfiehlt die verbesserte Bergrees'sche Schnitzelpresse.

Nach Dopp (ib.) sind in der Fabrik Gröningen mit der Büttner-Meyer'schen Presse vorzügliche Leistungen (15 Proc. Trockengehalt) erzielt worden.

Einen Schnitzelfänger zur Entfernung der im Schnitzelpresswasser schwimmenden Schnitzel construirte Schulze (D. P. 57503). Vibrans (D. Zuckerind. 1892, 53) lässt die Abflusswässer der Schnitzelpressen über ein gewöhnliches doppeltes Schüttelsiebwerk von 50—60 Touren fliessen, wodurch 1—1½ Proc. Schnitzelabfälle vom Rübengewichte abgeschieden werden.

Zahlreiche Mitteilungen liegen über die Schnitzeltrocknung nach Büttner u. Meyer[1]) vor. In der D. Zuckerind. (1891, 1722) wird betont, dass die Anlagekosten (etwa M. 100000 auf 6000 Ctr. Rübenverarbeitung) sowie die gesamten Kosten zur Herstellung guter trockener Schnitzel (etwa M. 8 pro 100 kg trockener Schnitzel) zur Zeit noch sehr hoch seien. Nach Zscheye (D. Zuckerind. 1891, 994) beansprucht das Trocknungsverfahren von Keilmann's Erben einen für eine Rübenverarbeitung von 2000 Ctr. berechneten Apparat im Werte von M. 15000.

Köhler (D. Zuckerind. 1892, 300) empfiehlt, die zur Trocknung gehenden Schnitzel so weit wie möglich abzupressen. Man hat hierbei, wenn man auf Wiedergewinnung der Pülpe in besonderen Pülpenfängern (siehe oben) Bedacht nimmt, keinen grossen Verlust an Nährstoffen zu befürchten. Die chemische Zusammensetzung der Schnitzel wird durch das Trocknen fast nicht verändert. Die Wärme der in den Trockenofen eintretenden Heizgase betrug durchschnittlich 650—750°. Die Fütterung mit trockenen Schnitzeln ergab günstige Resultate, was auch durch Mitteilungen der landwirtschaftlichen Versuchsstation Braunschweig (D. Zuckerind. 1892, 635) Bestätigung findet.

5. Saftreinigung (Scheidung und Saturation).

Auf die Wichtigkeit der in Zuckerfabriken nur höchst selten vorhandenen Vorwärmer, welche es gestatten, den Saft bis zur Coagulations-Temperatur des Eiweisses anzuwärmen, weist v. Lippmann (Chem. Z. 1892, 500) hin. Lanke u. Huch (D. P. 61392) beschreiben eine Anwärmevorrichtung für Rübensäfte mittelst Essengase.

Ueber das Scheideverfahren von Kuthe-Anders[2]) hat Strohmer[3]) berichtet (Böhm. Z. Zuckerind. 1891, 481; gemeinsam mit Stift in Oest. Z. Zuckerind. 1891, 210; D. Zuckerind. 1891, 855). Bei den mit Stift unternommenen Versuchen war der erzielte Reinigungseffect ein bedeutender, indem von dem vorhandenen organischen Nichtzucker 56·0 Proc. und von den Aschenbestandteilen 52,6 Proc. entfernt wurden. Namentlich die Ei-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **11**, 246; **12**, 233; **13**, 238. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **12**, 234; **13**, 241. — [3]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 241.

weisskörper werden ziemlich vollkommen ausgeschieden, während die übrigen stickstoffhaltigen Stoffe eine geringere Verminderung erfahren. Das Verfahren erzielt nach diesen Laboratoriumsversuchen (mit welchen die praktischen Versuche in Tyrnau im Einklang stehen) eine weit grössere Reinigung als die Schlammsaturation und leistet mit $1^1/_2$ Proc. Kalk dasselbe, wie die Scheidesaturation mit $3^1/_2$ Proc. Kalk bei gleichzeitiger Anwendung von 8 Proc. frischer Knochenkohle. Die erhaltenen Säfte sind nach Kuthe ein wenig dunkler als die correspondirenden Säfte nach Jelinek.

Herzfeld (Böhm. Z. Zuckerind. 1891, 481) glaubt, dass der Zusatz fertig gebildeten kohlensauren Kalkes, wie dies bei dem in Rede stehenden Verfahren geschieht, die Bildung desselben innerhalb der Flüssigkeit selbst nicht ersetzen könne; auch Winkler und Felgmann bewahren dem Verfahren gegenüber Zurückhaltung, während Neumann betont, dass dasselbe auch ohne gleichzeitige Anwendung von Kalksaccharat gelingt. Horsky berichtet über günstige Resultate in Tyrnau, wobei gefrorene und verfaulte Rüben von nur 73 Reinheit mit höchstens 1·5 Proc. Kalk reine wohlschmeckende Säfte und gut kochende und krystallisirende Füllmassen von 88 Reinheit lieferten (Böhm. Z. Zuckerind. 1891, 327 und 364).

Nach Claassen (D. Zuckerind. 1891, 927) kann das Verfahren von Kuthe-Anders ebenso wenig eine grössere Saftreinigung bewirken als die übliche Scheidesaturation, das Heffter'sche und Magnesiaverfahren. Als einziger Vorteil bleibt die Kalkersparnis. Aber auch dieser schrumpft auf eine kleine Grösse zusammen, da man bei der Scheidesaturation vollkommen mit $1^1/_2$ bis $1^3/_4$ Proc. Kalk unter normalen Verhältnissen auskommen kann, während bei dem Verfahren Kuthe-Anders mindestens 1 bis $1^1/_4$ Proc. genommen werden muss. Dass man überhaupt mit weniger Kalk als früher arbeiten kann, liegt hauptsächlich an der reinen Beschaffenheit der jetzigen Rübensäfte.

Siebeck (D. Zuckerind. 1892, 169) macht Mitteilungen über Scheidung bei beschränkter Kalkanwendnng. Er hat folgendes Verfahren bewährt gefunden. Der aus dem Vorwärmer mit 75—80° in die Scheidepfanne eintretende Saft wird vermittelst einer in derselben befindlichen Heizvorrichtung (Schlange oder Einschnatternlassen durch das Kohlensäurerohr) bis zum Siedepunkte gebracht. Um jeden zwecks Anwärmung entstehenden Aufenthalt zu vermeiden, wird die Heizvorrichtung, sobald der eintretende Saft dieselbe bedeckt, in Thätigkeit gesetzt; ist die Pfanne dann bis zur Marke gefüllt, so hat der Saft gewöhnlich auch schon die Siedetemperatur erreicht und scheidet grosse Flocken von Eiweisskörpern aus. Hierauf wird das betreffende Kalkquantum (1—2 Proc.) in Form von Kalkmilch zugegeben, der Heizdampf abgestellt, die Kohlensäure dafür eingelassen und bis ca. 0,15 Alkalität herunter saturirt. In der zweiten Saturation wird der Saft ohne Kalkzugabe und Aufkochen bis auf 0,02—0,03 Alkalität gebracht. Die Behandlung mit schwefliger Säure findet erst statt, wenn der Saft auf 15 bis 18 Grade Brix eingedickt ist (sogenannter Mittelsaft). Der besseren Schlamm-

kuchenbildung wegen werden hier per Pfanne 2 Liter Kalkmilch zugesetzt. Das Eigentümliche dieser seit vier Jahren erprobten Scheidung mit wenig Kalk besteht also in der Zugabe des Kalkes zum Safte bei Siedetemperatur und gleichzeitiger Saturation, und ihre Vorzüge sind: energischere Reinigung der Säfte, Ersparnis an Kalk und Zuckerverlusten im Schlamm, Reduction der Kalkmilch und der Pressabrührwässer, sowie die Entlastung der Scheidestation, des Kalkofens und der Kohlensäureproduction.

Kuthe (D. Zuckerind. 1892, 1017) betont, dass bei der Scheidung immer noch viel zu viel Kalk vergeudet wird und dass bei normalen Rüben 1–1½ Proc. Kalk genügen, was ja auch Siebeck bestätigt. Dagegen hält er jede Temperatureinwirkung auf die Rübenrohsäfte bei Gegenwart auch von geringen Mengen Kalk und kurzer Einwirkungsdauer für unschädlich. Hohe Temperaturen sind allerdings der Filtrationsfähigkeit des Scheidesaftes entschieden förderlich, eine günstigere Filtration bei niedriger Scheidetemperatur ist aber auch zu erreichen, wenn der Scheidung eine Anwärmung des Rohsaftes auf hohe Temperatur (90,0) und folgende Abkühlung auf die Scheidetemperatur vorausgeht, wenn also die möglichst vollständige Abscheidung der Eiweisskörper durch Coagulirung vor Eintritt der Kalkzugabe erfolgt.

Ein neues Verfahren zur Behandlung von Zuckersäften mit Kalk macht die Société anonyme des ateliers de construction de Gilain, Tirlemont (Belg. P. 94451) bekannt. Beaufret's Saftreinigung[1]) wird vom Erfinder in Journ. fabr. sucre 1892, 4 beschrieben (Chem. Z. Rep. 1892, 86).

Die Fluorscheidung von Lefranc und Vivien[2]) wird nach Stammer (D. Zuckerind. 1891, 962) gegenwärtig nur mit Kieselfluoreisen in Verbindung mit Baryt zur Anwendung gebracht. Der Gebrauch des Kieselfluorbleies ist aufgegeben.

Romiguères (D. P. 59626) teilt ein sonderbares Verfahren zur chemischen Behandlung von Zuckersäften mit. Die hierbei zur Anwendung gelangenden elf chemischen Reactionen bilden einen vollständigen Kreisprocess, bei welchem unreiner Zucker (in Form von Rübensaft), Kalk und Glaubersalz als Roh- und Hülfsstoffe eingeführt und Zucker, Aetznatron und Gyps (?) als marktfähige Endproducte erhalten werden.

Ein Verfahren der Reinigung von Zuckersäften mittels Bariumsaccharats beschreibt die Commanditgesellschaft Höndorf, Becker & Co. in Magdeburg (D. P. 58378).

Nach dem Zusatz D. P. 59182 von Hefeter[3]) betreffend Klärung von Zuckersäften mittelst Gerbsäure wird zur Wiederbeseitigung des erforderlichen Ueberschusses von Gerbsäure jetzt statt des im D. P. 49214 angegebenen Fällungsmittel ein Salz angewendet, welches unter Mitwirkung von Kalk mit der Gerbsäure gut filtrirbare Niederschläge erzeugt, z. B. schwefelsaure Thonerde, phosphorsaure Magnesia oder Thonerde, schwefelsaures Zinkoxyd

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 243. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 244. — [3]) Techn.-chem. Jahrb. 14, 258, 259; 11

oder Zinnoxyd. — Nach D. Zuckerind. 1892, 29 ist die Anwendung de schwefelsauren Salze, welche Gyps in den Saft bringen, zu verwerfen, da de Gyps grösstenteils im Safte gelöst bleibt und später beim Eindampfen die Heizrohre der Verdampfapparate incrustirt; die phosphorsauren Salze sind in dieser Beziehung nicht schädlich, da der phosphorsaure Kalk nicht in den Saft übergeht. Zink- und Zinnsalze dagegen sollten als starke Gifte nicht ohne dringende Veranlassung in der Zuckerfabrikation verwendet werden.

Ueber die Ausfällung von Zuckerkalk durch Baryt oder Strontian berichtet Bögel (N. Z. Zuckerind. 1892, 247; Chem. Z. Rep. 1892, 191). Bringt man in eine mit Kalk gesättigte Zuckerlösung, am besten bei möglichst niedriger Temperatur, Baryum- oder Strontiumoxyd in irgend welcher Form (auch als Hydrat oder in Lösung), so scheidet sich, unter Bildung von Baryum- oder Strontium-Saccharat, zugleich schwer löslicher Zuckerkalk aus, indem der aus seiner Verbindung verdrängte Kalk sich mit dem Reste des gelösten Zuckerkalkes in statu nascendi sofort zum basischen, schwer löslichen Saccharat vereinigt.

Nach einem Ver. St. P. 472989 soll die Reinigung von Rohrzuckersaft durch Zusatz von Eucalyptusdecoct und Erhitzen bis zum Sieden erfolgen.

Pechnik, Bögel und Stein (D. P 56466) haben auf ihr Verfahren zur Reinigung von Zuckerlösungen mittelst Wasserstoffsuperoxyd[1]) ein Patent erhalten.

Ein Verfahren und Apparat zur vollkommenen Ausnutzung der Kohlensäure bei der Saturation von Rübensäften wurde Riedinger (D. P. 62307) patentirt. Derselbe Techniker veröffentlicht eine Abhandlung über vollkommene Ausnützung der Saturations-Kohlensäure. (Böhm. Z. Zuckerind. 1891, 108.)

Gravier (Bull. ass. Chim. 1892, 855) constatirte einen beträchtlichen Schwefelwasserstoffgehalt der Saturationssäfte bei unregelmässigem Gange des Kalkofens oder bei beträchtlichem Schwefelgehalt der Cokes. Die Säfte werden hierdurch infolge gebildeter Schwefelmetalle) misfarbig.

Ueber den Rückgang der Alkalität von Zuckersäften[2]) machen Herzfeld und Wehrspann Mitteilungen (Z. Zuckerind. 1891, 683). Es erhellt aus denselben die grosse Gefahr, welche ein Gehalt der Säfte an Calciumsulfit dadurch verursacht, dass letzteres mit Alkalicarbonat neutrales Alkalisulfit und Calciumcarbonat bildet. Dicksäfte mit einem Gehalte an Alkalisulfit neigen aber leicht zur Säuerung und Inversion.

Weyr (O. U. Priv. v. 14. März 1892) beschreibt die Saturation von Zuckersäften durch Saturations-Injectoren. Berendes (D. Zuckerind. 1891, 1719) empfiehlt zum Schwefeln des Saftes das Körting'sche Gebläse.

Bartel's Söhne haben ihren Apparat zur Darstellung reiner schwefliger Säure und zur Einführung derselben in Zuckersäfte verbessert

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 244. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 246.

(D. P. 57049[1]). Die zur Abführung der schwefligen Säure dienende Schneckenpumpe wird durch eine mit Druckluft oder comprimirter Kohlensäure betriebene Stralpumpe ersetzt. Dieselbe gestattet die Erreichung eines stärkeren Druckes zur Einführung der schwefligen Säure in die Zuckersäfte und ist frei von gewissen Mängeln, welche sich bei Benutzung der Schneckenpumpe herausstellten. Die schweflige Säure wird, wie beim Apparate des Hauptpatents, im unteren Theile des Apparates durch Verbrennen von Schwefel erzeugt, durch Passiren von Zwischenwänden vom mitgerissenen Schwefel gereinigt, in einem Röhrenkühler gekühlt und durch die Stralpumpe den Saturationsgefässen zugeführt.

Nach Herberger (D. Zuckerind. 1891, 957) beruht die Wirkung der schwefligen Säure einerseits auf ihrer Eigenschaft, mit den Farbstoffen der Rübensäfte gewisse farblose Verbindungen einzugehen, zweitens in der Innehaltung einer sehr geringen Alkalität, die unter der Voraussetzung einer minutiösen Beobachtung ein schnelles Verkochen der Säfte und schnelles Herankochen der krystallisirten Füllmassen gestattet; drittens in der Entfernung einer gewissen, wenn auch kleinen Menge organischsauren Kalkes, der sich in der vorhergehenden Saturation gebildet hat. Hierbei scheint das Krystallisationsvermögen der später erzielten concentrirteren Fabrikationssäfte erheblich zu gewinnen. Die Frage, ob man die Saturation mit der schwefligen Säure bei ruhendem oder continuirlich fliessenden Saft vornehmen soll, beantwortet sich aus dem Wesen der Arbeit mit schwefliger Säure von selbst. Hat man keine vierte Dicksaftsaturation und ist man gezwungen, schon mit der Dünnsaftsaturation endgültig dem Safte seine Alkalität zu geben, so ist die Anwendung eines continuirlichen Saturateurs nicht empfehlenswert. Denn die minutiöse Innehaltung der Alkalitäten wird bei einem continuirlichen Zu- und Abfluss des Saftes in der Schwefelei unmöglich. — Im Gegensatze hierzu glaubt Claassen (D. Zuckerind. 1891, 960), dass man mit einem continuirlich wirkenden Saturateur mit schwefliger Säure und Kohlensäure zugleich bedeutend bessere Resultate erzielen kann als mit wechselnden Pfannen. Bei regelmässigem Gange der Fabrik wird permanent soviel Saft zuströmen wie abfliessen. Stellt man also den Zufluss der schwefligen Säure und der Kohlensäure einmal ein, so braucht der Arbeiter blos alle zehn Minuten zu titriren und wird jederzeit dieselbe Alkalität finden. In der Rheinprovinz arbeiten mehrere Fabriken seit einigen Jahren mit flüssiger schwefliger Säure. C. selbst arbeitet in der Weise, dass er in der dritten Saturation mit dem continuirlich wirkenden Saturateur Kohlensäure einleitet, so dass der Saft permanent in Bewegung ist, und dass er dieser Kohlensäure nach Bedürfnis schweflige Säure zugiebt. Man erreicht hierdurch, dass die concentrirte schweflige Säure nicht zu energisch auf den heissen Saft einwirkt.

Ueber die Behandlung von Rohrsäften und -Syrupen mit schwefliger Säure schreibt Huck (D. Zuckerind. 1891, 1556).

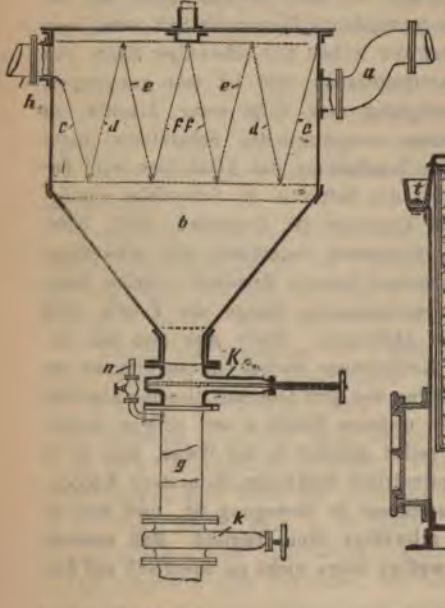
[1]) Techn.-chem. Jahrb. 12, 239.

Der automatische Saturations-Control-Apparat mit Titrirvorrichtung von E. Rassmus in Blankenburg ermöglicht durch einfache Besichtigung der registrirenden Linien eines Schaublattes eine genau mechanische Controle der Saturation, des Füllens und Entleerens der Pfannen, des Kalkzusatzes und der Dauer des Saturirens, sowie die Verzeichnung des Zeitpunktes und Ergebnisses der stattgehabten Titrirungen.

6. Filtration und Filterpressen.

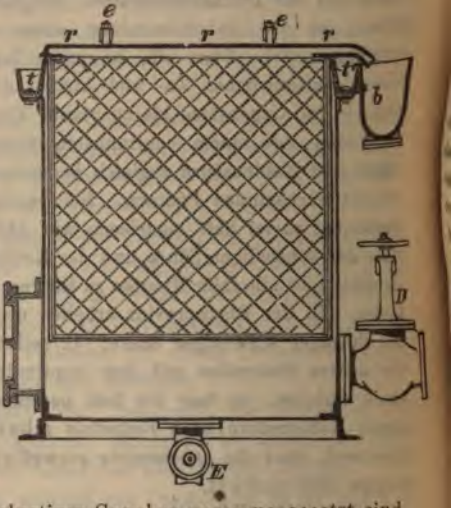
Bei dem Kegelfaltenfilter von Schwager (D. P. 56364), Fig. 114, wird die Filterfläche aus mehreren Sieben *cdef* von der Form concentrischer, zum Teil abgestumpfter Kegelflächen gebildet, welche einander abwechselnd oben und unten berühren. Diese Anordnung gestattet, relativ sehr grosse Mengen Flüssigkeit unter sehr geringem Gefälle zu filtriren. Der beim Filtriren sich absetzende Schlamm sammelt sich in einem Trichter *b* mit Fallrohr *g* an und kann von Zeit zu Zeit mit Hülfe von zwei über einander angebrachten Schiebern *k* ohne Unterbrechung der Filtration entfernt werden. Die Flüssigkeit tritt durch Rohr *a* ein und durch Rohr *h* aus: ein oberes Rohr *m* dient zum Auslassen der Luft bei Beginn der Filtration, das Rohr *n* zum Einlassen der Luft bei Entleerung des Fallrohres.

Fig. 114.



Swoboda (D. P. 57056) teilt Neuerungen an Taschenfiltern mit Einlagen mit. Die Einlagen dieser Filter, welche aus über

Fig. 115.



Drahtgeflecht-Rahmen gezogenen sackartigen Geweben zusammengesetzt sind, sind in Längsschlitze eines unbeweglichen Oberbodens des Filterkastens eingesetzt, und die durch elastische Einlagen verstärkten Ränder der Filtersäcke

werden nach oben durch einen gleichzeitig die Auslaufrohre bildenden Kopfteil mit Hülfe von Schraubbügeln abgedichtet. Dieser Kopfteil kann auch durch geschlitzte Querschienen mit Spannklammern ersetzt werden, vermittelst welcher jede einzelne der an einer beweglichen Wand des Filterkastens angeordneten Filtereinlagen gegen die dieselbe tragende und abschliessende Schiene, welche lösbar mit der Wand verbunden ist, abgedichtet wird. Fig. 115 zeigt das Taschenfilter im Längsschnitt mit einem Auslaufrohr *r* des Kopfteils, zwei Schraubbügeln *e*, der Abflussrinne *b*, einer Ueberlaufrinne *t*, Einlassventil *D* und Schlammablassventil *E*; Fig. 116 zeigt einen Teil des Querschnitts mit den Filtersäcken *a*, deren verstärkte Ränder *p* auf den oberen Kanten der Schlitze des Oberbodens *o* liegen, dem die Rinnen *r* über den Filtersäcken bildenden Kopfteile, einem Schraubbügel *e* und der erwähnten Ueberlaufrinne *t*.

Fig. 116.

Das Etagen-Fachfilter für Zuckersäfte von Napravil (D. P. 57916) besteht aus einem Boden mit Heizschlange, einem mit Filtermaterial (Sand, Knochen, Kohle etc.) angefüllten Zwischenbehälter und aus einem, mit horizontal übereinander gelegten hölzernen Filterrahmen versehenen Filtrirraume.

Bei dem Wellenrahmen-Filter von Weiss (D. P. 58422) besteht die Filtrirfläche aus einem ungenähten Filtergewebe, welches, um eine grosse Fläche auf kleinem Raume zusammen zu drängen, in Wellenform gepresst und in dieser Form von beiden Seiten durch wellenförmig gestaltete Rippen oder Drahtgewebe gehalten wird. Die Kanten des Filtergewebes werden von zwei auf einander passenden viereckigen Rahmen gehalten, von denen der eine auf der dem anderen zugekehrten Fläche ringsum mit einer Nut versehen ist, welche ein Abdichtungsseil aus Gummi enthält. Dieses wird durch hydraulischen Druck, welcher mit Hülfe kleiner Wasserdruckkölbchen hervorgerufen wird, aus der Nut gegen den anderen Rahmen gepresst, so dass eine gleichmässige Abdichtung am Umfange des Filterstoffes eintritt.

Beaudet (Bull. ass. chim. 1891, 157) hat die Niederschläge auf den Danek'schen Wellblechfiltern[1]) untersucht.

Skorysa construirte eine neue Filterpresse (Belg. P. 89380). Boemer (Belg. P. 96861) Entzuckerung des in Zuckerfabriken erhaltenen Schaumes mittelst Filterpresse.

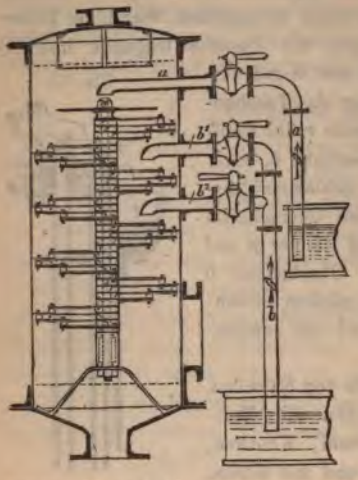
7. Verdampf- und Kochapparate.

Einen Vorwärmer für Verdampf- und Kochapparate beschreibt Labérie (D. P. 61705).

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **10**, 259; **13**, 248.

Bei dem Gegenstromcondensator von Schwager (D. P. 60441) wird durch das Rohr *a* bei geöffnetem Hahn dem oberen Teil des Conde

Fig. 117.



sators frisches Kühlwasser zugefüh Durch das Rohr *b* wird das wärme Kühlwasser des Gradirwerkes de Condensator in der tieferen Höhenla zugeführt, in welcher das kältere, ob durch *a* eingeleitete Kühlwasser a seinem Kühlwege abwärts bis dah bereits so viel Wärme aufgenomm hat, dass seine Temperatur auf d Anfangstemperatur des wärmeren Kü wassers von *b* gestiegen ist. Je na dem Abstande der Anfangstemperat des frischen Wassers in *a* und c vom Gradirwerk etc. kommend Wassers in *b* wird der Höhenabsta der Anschlüsse der Rohre *a* und *b* Condensator bemessen. Man gi dem Rohr *b* zweckmässig die Abzw gungen b^1 und b^2 oder deren mehrere über einander, um bei wechseln Temperaturdifferenz der Kühlwasser stets das wärmere Wasser in der gee neten Höhenlage einleiten zu können.

Scheller hebt als Vorteile der Rieselapparate hervor: 1) bed tende Kohlenersparnis, 2) eine ganz wesentliche Vergrösserung der Leistun fähigkeit der vorhandenen Heizflächen und 3) ein kurzes Verweilen der Sä in den Apparaten, wodurch Zersetzungen ausgeschlossen werden.

Greiner (D. P. 57494) schaltet zwischen den einzelnen Verdam körpern von Mehrkörperverdampfapparaten Zwischengefässe ein, in welch die abzudampfende Flüssigkeit fein verteilt wird, damit sie sich dasel infolge von Verdunstung auf die im Verdampfkörper herrschende Sie temperatur abkühlt. Ohne diese Erniedrigung ihrer Temperatur würde beim Eintreten in den unter niedrigem Druck stehenden Verdampfappa sehr heftig aufkochen und ein ruhiges Verteilen in Rieselverdampfrohr für welche die Neuerung zunächst berechnet ist, nicht zulassen.

Der Greiner'sche Verdampfapparat ist durch (D. P. 58037) Umwa lung gewöhnlicher stehender Verdampfapparate in Rieselapparate entstand Die Heizrohre sind oben mit besonderen Stöpseln versehen, die den Saft den Seiten der Röhren hinabrieseln lassen. Der Saft steht oberhalb Heizsystems und sammelt sich nach der Concentration am Boden des Ap rates. Die Dämpfe entweichen durch ein centrales mit Haube versehe Hauptrohr oder, falls dies keinen genügenden Querschnitt besitzt, durch Stöpselansatzröhren.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 11, 252.

Nach Ehrhardt (D. Zuckerind. 1891, 1421) ist die Aufgabe, in den Verdampfapparaten einen möglichst niedrigen Saftstand und eine möglichst grosse Verdunstungsfläche zu erzielen, durch obiges Verfahren von Greiner glänzend gelöst. Der Saft verdampft mit grösster Energie, und die Brüden entweichen ohne allen Gegendruck durch die aufgeschraubten Rohre.

Der Verdampfapparat von Lillie (D. P. 59446) gehört ebenfalls zur Klasse der Rieselapparate. Derselbe besteht aus einer Batterie waagerechter Verdampfrohre *s*, welche in einer Verdampfungskammer *E* angeordnet sind. Die Rohre sind an ihren dem einen Kammerende gegenüberliegenden Enden geschlossen und an den anderen Enden mit der Dampfleitung verbunden. Ueber diesem Heizsystem ist eine Sprüh- oder Verteilungsvorrichtung (gelochte Bleche *a*, *b*) angeordnet, welche von einer Leitung *A* aus mit der zu verdampfenden Flüssigkeit gespeist wird, und welche die letztere über die Oberflächen der Verdampfungsrohre verteilt, von wo aus die Flüssigkeit nach abwärts auf den Boden der Verdampfungskammer fliesst.

Fig. 118.

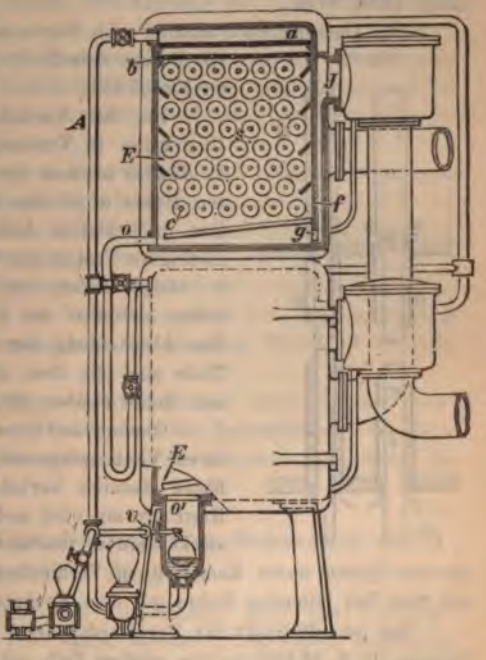


Fig. 119.

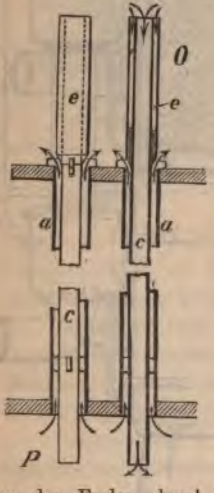
Die Rohre sind mit Vorrichtungen (Löchern *c*) versehen, um Luft oder uncondensirbare Gase, welche sich darin sammeln und den Nutzeffect des Apparates verhindern würden, entweichen zu lassen, während die Verdampfungskammer *E* entsprechende Auslässe für die aus der Verdampfung entstandenen Dämpfe *gfj* und für die concentrirte Flüssigkeit *o* besitzt.

Beim Rieselverdampfapparat von Schröder (D. P. 61275) wird die Zuführung der Flüssigkeit in möglichst dünnen Rieselschichten an die Heizflächen dadurch erzielt, dass in den stehenden Heizröhren, Fig. 119, Tellerausschnitte *t* in Abständen versetzt angeordnet sind. Die Verteilung

der zu verdampfenden Flüssigkeit geschieht durch waagerecht gegen einander nach Bedarf von aussen verschiebbare Siebböden.

Ueber den Haacke'schen Rieselapparat wird in D. Zuckerind. 1892, 806 berichtet. Die Anwendung des Greiner'schen Rieselapparates bespricht Ehrhardt (D. Zuckerind. 1892, 371). Ueber vergleichende Versuche mit Rieselverdampfapparaten in Gröningen wird in D. Zuckerind. 1892, 410 berichtet. Zur Verdampfungsfrage, mit Bezug auf die Anwendung von Rieselapparaten, liegen Meinungsäusserungen vor von Schwager (D. Zuckerind. 1891, 1524 u. 1720; 1892, 976). Claassen (ibid. 1892, 903) u. Greiner (ibid. 1892, 975).

Fig. 120.



Der Oberflächenverdampfer von Schwager (D. P. 58599) bildet den III. Zusatz zum D. P. 53043[1]) und den II. Zusatz zu No. 55460).

Bei der Vorrichtung zur Herstellung einer Circulation in Verdampfapparaten von Lambert (D. P. 57119) nehmen die von dem Heizdampf umspülten Rohre *a* je ein zweites Rohr *c* in sich auf. Der in letzterem befindliche Saft hat mithin eine niedrigere Temperatur als derjenige zwischen *a* und *c*, infolge dessen eine energische Circulation des Saftes zwischen den Räumen *O* und *P* stattfindet. Zur Abscheidung der in dem Safte suspendirten Teile sind die oben offenen und unten geschlossenen Rohre *e* über die inneren Rohre *c* geschoben.

Gregor und Svorcik (D. P. 58222) führen bei ihrem Verdampfapparat die Vergrösserung der Heizfläche dadurch herbei, dass in die gewöhnlichen Heizrohre ein oder mehrere concentrische Rohre gesteckt werden, von denen die Dampf führenden Rohre an den Enden durch Kammern in Verbindung gebracht werden, während die den Saft leitenden Rohre mit dem Kochraume in Verbindung stehen.

Bei dem Heizrohr für Verdampfapparate und sonstige Heizkörper von Eggers (D. P. 58430) ist der mittlere Teil, um die Heizfläche zu vergrössern, durch zwei Längswände, welche oben und unten zusammenlaufen, geteilt, während die Enden des Rohres wie üblich cylindrisch geformt sind. Diese Einrichtung begünstigt auch die Circulation der zu erhitzenden Flüssigkeit an den Heizflächen.

Herold erfand einen Batterie-Verdampfapparat ohne Heizrohre (D. P. 60780). Die Mirrlees, Watson & Yaryan Co. in Glasgow hat die alleinige Licenz des Yaryan-Verdampfapparates[2]) Drost & Schulz in Breslau übertragen (D. Zuckerind. 1892, 13).

Morrell (Ver. St. P. 476891), Verdampfen von Zuckerlösungen.

---

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 250. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **10**, 338; **12**, 532; **13**, 250.

Eine Speisevorrichtung für Verdampfapparate beschreiben Gaunt und Clapp (D. P. 55797), einen Verdampf- und Destillirapparat Langen & Hundhausen (D. P. 57305). Erwähnt seien noch die Verdampfapparate Fischer (D. P. 56886), Hansen (D. P. 56889), Watson und Robertson (D. P. 57608 u. 61268), Theisen (D. P. 61260) Lake (D. P. 61456), Labérie (Belg. P. 95822), Zscheye (Franz. P. 217524), Chapman (Engl. P. 2511).

Das Vacuum zur Circulation der Füllmasse von Freitag[1]) hat sich nach Kronberg (D. Zuckerind. 1892, 977) sehr gut bewährt. Die Zuckerfabriken Sehnde bei Hannover, Gross-Zünder und Praust in Westpreussen, sowie Dormagen und Brehna lassen ihre Apparate mit Circulationseinrichtung versehen.

Die geschlossene Vacuum-Sudmaische hat sich in der Zuckerfabrik Trendelbusch bewährt. Das Verfahren (D. Zuckerind. 1892, 505) bewirkt eine möglichst vollkommene Auskrystallisation ohne störende Nebenerscheinungen.

Eine Verschlussvorrichtung an Vacuumkoch- und ähnlichen Apparaten wurde der Maschinenbau-Actiengesellschaft vorm. Breitfeld, Danek & Co. in Prag-Karolinenthal patentirt (D. P. 59867). Eine Neuerung beim Verkochen von Zuckersäften auf Korn teilt Wulff mit. (D. P. 56867.)

Ein Vacuum mit hydraulischem Verschluss wird in Böhm. Z. Zuckerind. 1891, 337, eine Neuerung an Vacuumapparaten von Lexa u. Herold (Fr. Pr. 216492), eine neue Vacuumpfanne von Farnham (Ver. St. P. 472209) beschrieben.

Die Frage, ob die Anwendung erhöhten Druckes oder erhöhter Temperatur bei der Verkochung und Verdampfung die Beschaffenheit der Säfte und der daraus gewonnenen Rohzucker schädigt, erörtert v. Lippmann (D. Zuckerind. 1892, 867).

8. Herstellung und Verarbeitung von Rohzucker und raffinirtem Zucker.

Das methodische Verkochen von Zuckersäften nach dem Verfahren von Raeymaekers (Sucr. belge 1891, 450), welches in der Fabrik Tirlemont eingeführt ist, verdient nach der Chem. Z. alle Beachtung. In einer Anzahl batterieförmig verbundener Kochapparate sollen die Krystalle successive während des Kochprocesses durch die nach dem Gegenstromprincipe ihnen zugeführten Syrupe der übrigen im Kochen befindlichen Apparate völlig gereinigt werden. Jeder Apparat besitzt eine mit Siebblechen oder dergleichen entsprechend ausgestattete Armatur, welche es gestattet, aus ihm während der Arbeit einen Teil des Syrupes mit feinen Krystallen vermischt abzuziehen, die Krystalle aber, die schon eine gewisse Grösse besitzen, zurückzulassen. Die ältesten und grössten Krystalle kommen mit immer reineren Lösungen in Berührung und wachsen daher rasch weiter, die feinen Krystalle

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 251.

und die teilweise erschöpften Lösungen aber werden weiter gekocht, wodurch die Krystalle grösser, die Syrupe abermals erschöpfter werden, bis man letztere schliesslich abzieht und in die Nachproducte gehen lässt, erstere aber mit neuen reineren Syrupen in Berührung bringt, in denen sie sich wieder weiter entwickeln können. Man soll so den Kochprocess continuirlich gestalten können, und einerseits fast völlig erschöpfte Syrupe erhalten, andererseits Krystalle, die von den geringen Resten, aus reinstem Syrup bestehende Mutterlauge ohne Maischen und Ausdecken, durch blosses Schleudern befreit werden können und dabei, neben der Hauptmasse reinen grobkörnigen weissen Krystallzuckers nur wenig feines Krystall geben, das durch die Centrifugensiebe hindurchgeht und dem Kochprocess wieder zugeführt werden kann.

Jarkovsky bezeichnet (Böhm. Z. Zuckerind. 1892, 511) die Patente von Bögel[1]), Steffen[2]) und Kuthe (siehe weiter unten) als „todtgeborene Kinder"; mehr Zukunft schreibt er dem Verfahren von Wulff[3]) zu, sowie der Anwendung der Krystallisation in Bewegung[4]) auf das erste Product.

Sehr günstige Erfahrungen mit der Krystallisation in Bewegung teilt Aulard, Director der Zuckerfabrik von van Volsem in Hal (Belgien) mit (Sucr. ind. **37**, No. 5 u. Sucr. belge **19**, No. 13; Dingl. **280**, 280). Als Vorzüge des Verfahrens nennt er: Wegfall der unsauberen und mit Verlusten verbundenen Arbeit der Füllhäuser. Bei der Krystallisation in Bewegung geht der in der Füllmasse entstehende und gewachsene Zucker zur Schleuder, bedarf keiner Maische, auch keines Syrupzusatzes im Apparat, da die Massen hier nicht zusammenkleben, die Krystalle sich nicht aneinander setzen konnten. — Der Zucker der gewöhnlichen Krystallisation im Füllhause ist von mattem und weichem Korne; der in der Bewegung erhaltene ist fast so grob, wie man ihn zu haben wünscht. Die Ausbeute erreicht 45—50 kg von 1 hl, bei reinen Massen noch mehr, bei gewöhnlicher Arbeit nur 40—45. Der Zucker wird viel früher, gegen Ende Januar fertig, sodass die Melasse im ersten Jahresviertel osmosirt und so bedeutend an Capital gespart werden kann. In Genappe wurde die Krystallisation in Bewegung nicht nur vom II., sondern auch vom letzten (III.) und I. Product ausgeführt. Der Anstoss zur Krystallisation des III. Productes wurde nicht durch eine gewisse Menge zurückbehaltener Füllmasse gleichen Productes, sondern durch Zusatz von etwa 750 kg krystallisirten Zuckers bewirkt. Nach 10—12 Tagen war die Masse sehr gut krystallisirt und lieferte etwa 40 kg Zucker von 1 hl. Richtet man sich mit dem Ansatze darnach ein, so kann man immer ebensolche und gleichmässige Krystalle wie beim I. Product erhalten. Auch mit I. Product ist gearbeitet worden, und das Ergebnis war ebenso vorzüglich wie beim II. und III. Product. Nach wenig Stunden lief die Füllmasse unmittelbar in die Schleudern und ergab leicht eine gegen sonst um 10—15 kg höhere Ausbeute.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **10**, 264; **12**, 245. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **11**, 257; **12**, 246; **13**, 254. — [3]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 269. — [4]) Techn.-chem. Jahrb. **11**, 255; **12**, 246; **13**, 256.

Auch v. Lippmann (D. Zuckerind. 1891, 1053) teilt Erfahrungen mit, die er in der Halle'schen Raffinerie mit der Krystallisation in Bewegung gemacht hat.

Bei der Gewinnung des Zuckers aus Füllmasse unter Zusatz von Melasse nach Kuthe (D. P. 59115; Zuckerind. 1892, 29) wird die Füllmasse im Vacuum, wenn sie noch 6 bis 7 Proc. Wasser enthält, mit Melasse von mindestens 43° R. und 75° Temperatur versetzt, und zwar mit 50 Proc. vom Gewicht der Füllmasse, und kocht dann recht langsam noch so lange weiter, bis die 6 bis 7 Proc. Wasser verdampft sind. Man erhält eine heisse, leichtflüssige Zuckerfüllmasse, welche angeblich fast allen krystallisirbaren Zucker in fester Form enthält. Die Füllmasse wird dann sofort aus dem Vacuum in die Centrifugen zum Ausschleudern gebracht, zur Trennung in Rohzucker oder reinen Krystallzucker und fast nicht mehr krystallisirende wirkliche Melasse. Da die Füllmasse, welche man auf diese Weise verkocht, beim Erkalten auf die in den Fabriken herrschende gewöhnliche Temperatur so zähflüssig wird, dass sie sich zum Centrifugiren nicht mehr eignet, so muss man sie in einem Apparate mit Rührwerk und Heizmantel auf einer Temperatur von 50—75° erhalten. Von der abgeschleuderten Melasse verwendet man einen Teil wieder als Zusatz zur Füllmasse des nächsten Sudes. Bei diesem Verfahren soll also das Verkochen des ersten, zweiten und dritten Productes in einer Operation vereinigt werden, welchem Vorteile eines einmaligen Verkochens die Verunreinigung des ersten Productes mit dem zweiten und dritten gegenübersteht.

Ein Verfahren zum Auskrystallisiren von Kochkläre beschreibt Zimmermann (D. P. 58391).

Zur Verwertung der beim Auswaschverfahren[1]) entstehenden Syrupe von fallender Reinheit soll ein Verfahren von Steffen (D. P. 58191) dienen. Zum Einziehen in den Vacuumapparat werden Zuckerlösungen von stetig abnehmender Reinheit benutzt, welche einer gesättigten Lösung entstammen, die vorher zum Auslaugen der Melasse aus unreinen Zuckerkrystallmassen verwendet wurde und systematisch, nach Portionen von aufsteigender Reinheit geordnet, zum Abziehen gelangte. Man kann so den Krystallisationsvorgang in der Vacuum-Füllmasse in derselben Zeit wie bisher bis zu Grünsyrup oder Melasse von geringer Reinheit fortführen.

Das Drost-Schulz'sche Krystallzucker-Verfahren[2]), welches auf Ausdecken der Füllmassen mit concentrirtem Rübendicksaft und schwach gespanntem Dampf beruht, wird von Glanz in N. Z. Rübenz. (1891, 15) beschrieben. Günstige Resultate hat die Zuckerfabrik Landen (Belgien) mit diesem Verfahren erzielt (D. Zuckerind. 1892, 648; Dureau in J. fabr. sucre 1891, 52).

Die Zuckerfabrik Brüx (Böhmen) erhielt mit einer Füllmasse von 85,5 Pol. u. 90·1 Quot. eine Durchschnitts-Ausbeute von 62,4 Proc. weissen trockenen

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 11, 257; 12, 246; 13, 254. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 12, 2 9; 13, 257.

Krystallzucker von 99·8 Polar. auf den ersten Wurf und bestätigt, dass die Arbeit bei den Centrifugen nach dem Verfahren Drost und Schulz glatter und rascher von statten geht als vorher bei der Rohzuckerschleuderung. Lincke (D. Zuckerind. 1891, 1098) teilt ebenfalls günstige Resultate dieses Verfahrens mit. Im Journ. fabr. sucre 1892, 3 wird hervorgehoben, dass bei Anwendung des Verfahrens von Drost-Schulz eine Saturation der Säfte mit schwefliger Säure notwendig ist.

Bei dem Verfahren Drost u. Schulz (D. P. 58070) zur Herstellung von Krystallzucker in Raffinerien wird über Knochenkohle filtrirte, direct aus Rohrzucker hergestellte Kochkläre von 90—93 Proc. Reinheit in einem Verdampfapparate auf 66° Balling (= 1,325 spec. Gew.) gebracht. Mit dieser concentrirten Kläre (von den Erfindern „Raffineriedicksaft" genannt) wird gewöhnlicher, mit Schleudersyrup eingemaischter und vorgeschleuderter Rohzucker in der Centrifuge (eventuell unter Erwärmung) weissgedeckt. Von der Dickflüssigkeit ist, nach Angabe der Erfinder, etwa 8—10 Proc. des zu raffinirenden Rohzuckers nötig, um ein consumfähiges Product von über 99·5 Proc. Saccharose zu erhalten.

Lehmann und Klauss (D. P. 61147) geben ein Verfahren an zur Reinigung von Füllmassen, Rohzucker und Nachproducten durch von unten nach oben durchgeleitete Syrupe (Klärsel) von steigendem specifischem Gewicht. Zur Durchführung des Verfahrens ist es erforderlich, die Zuckermasse durch ein sie bedeckendes Sieb zu verhindern, dem Druck des aufsteigenden Syrups nachzugeben. Die Verschiedenheit des specifischen Gewichts der auf einander folgenden Syrupe hindert deren Vermischung.

Paetow (D. P. 62382) will eine Reinigung von Rohzucker und Nachproducten bezw. deren Füllmassen dadurch herbeiführen, dass er die Zucker- oder Füllmassen durch Zuckerlösungen von fallendem specifischen Gewichte hindurchführt, indem er sie ein beiderseits geschlossenes Rohr passiren lässt, in welchem eine Transportschnecke rotirt, deren Windungen aus feinen Sieben bestehen. Der Eintritt der Zuckermassen erfolgt durch einen Trichter an einem Ende des Rohres, den Auswurf vermittelt ein Elevator am anderen Ende. Die Zuckerlösung bewegt sich im Gegenstrome zum Zucker.

Die Lage der deutschen Raffinations-Industrie beleuchtet „L." in Chem. Z. 1891, 1773. Die Fabrikation befindet sich gegenwärtig in einer Krisis, hervorgerufen durch Ueberproduction, welche ihrerseits mit der Geschichte der Steffen'schen Patente verknüpft ist. Als nämlich vor einigen Jahren die geschäftliche Verwertung von Steffen's Patenten durch ein Consortium ins Werk gesetzt wurde, hatte man über Wert und Tragweite derselben übertriebene Vorstellungen. Neue Raffinerien grösster Art wurden errichtet, und eine übermässige Production, hauptsächlich in Granulated, dem für den Londoner Markt wichtigsten und mittelst des Steffen'schen Verfahrens am leichtesten herstellbaren Massenartikel, fand statt. Die Opfer zeigten sich als unverhältnismässig gross, namentlich als Scheibler

Nichtigkeitsklage gegen das Hauptpatent einleitete und schliesslich die htigkeitserklärung wirklich erstritt. Die plötzlich wachsende Nachfrage h Rohzucker, sowie die Rohzuckerankäufe Nordamerika's steigerten den eis in unerwartetem Maasse. Umgekehrt ging es beim Verkaufe. Neben r Schädigung des Raffinerieexportes durch Verminderung der Prämien rden die Absatzverhältnisse ungünstig beeinflusst. Es sei hier nur auf n südamerikanischen Markt verwiesen, auf die wachsenden Schwierigkeiten ezüglich Finlands (dessen völlige Absperrung wol bevorsteht) und auf die st völlige Verdrängung der deutschen Einfuhr aus Dänemark und Schweden, n Folge des Erstehens einer heimischen, in jeder Hinsicht ausserordentlich egünstigten Zuckerindustrie. Zur Besserung dieser schwierigen Lage chlägt der Verf. Einigung der deutschen Raffinerien vor zu gemeinsamer Beschränkung der Production, Errichtung eines gemeinsamen Verkaufsbüreaus für den Granulated-Export, endlich zu gemeinsamem Einkauf von Rohzucker.

Von Schwierigkeiten im Raffiniren, hervorgerufen durch abnormen Gehalt der Rohzucker an organischen Nichtzucker, berichten Lach und v. Lippmann (D. Zuckerind. 1891, 893 u. 894). Als normales Verhältnis im Rohzucker betrachtete man früher 1 organischer Nichtzucker auf 1 Asche, während gegenwärtig gerade doppelt so viel organischer Nichtzucker die Regel bildet. Rohzucker mit so hohem Gehalt an letzterem zeigen beim Vorschleudern häufig folgende Abnormitäten: Schäumen der Maischmasse, schweres Abziehen des Schleudersyrups und schweres Decken.

Das Steffen'sche Auswaschverfahren hat sich nach Aulard (J. fabr. sucre 1892, 13) in belgischen Rohzuckerfabriken, welche direct auf Krystallzucker arbeiten, sehr gut bewährt, nur wird die Menge der Melasse vermehrt, weshalb es sich empfiehlt, diese mittelst des Ausscheidungsverfahrens zu entzuckern. Eine Fabrik, die 400000 Ctr. Rüben verarbeitet, kann die gesamten Steffen'schen Verfahren in Belgien schon für 30000 Frcs. einrichten, also äusserst billig, und verliert dann nur etwa 1 Proc. Zucker in der Rübe. Die Abläufe können mit Vorteil durch Krystallisation in Bewegung weiter verarbeitet werden.

Steffen's Auswaschverfahren wurde nach Journ. fabr. sucre (1892, 13) in Amerika vielfach zurückgewiesen, da dort schon seit Jahrzehnten diesem sehr ähnliche, wenn auch primitive Verfahren bekannt sind.

Es seien hier noch folgende Patente auf die Herstellung von rohem und raffinirtem Zucker erwähnt: Schneller (Engl. P. 5236), Zucker aus rohem Zuckersaft; Reinecke (Belg. P. 97474), Gewinnung von reinem weissen Zucker aus Zuckerrüben; Hirsch (Belg. P. 97477), Fabrikation des Zuckers in kleinen Platten, Broten etc. ohne Klärung oder Filtration; Morrell und Syrngfellow (Belg. P. 99871), Verfahren und Apparat, um den Zucker in fester Form zu erhalten, oder um Salzlösungen und andere Lösungen krystallisiren zu lassen; Kriener (Belg. P. 95419), Apparat zur Herstellung von raffinirtem Zucker in Blöcken und Prismen; Matthiesen (Ver. St. P.

477670), Raffiniren von Rohzucker; Rüscher (D. P. 62338), Trennung von uneiner Zuckermasse in einer Operation in krystallisirten Zucker und Melasse bei Vermeidung von Nachproducten; Steffen (V. St. P. 466632), Apparat zum Raffiniren von Zucker in Brotform; Bride (Fr. P. 219881), Extraction des krystallisirbaren Zucker aus den Nebenproducten der Zuckerfabriken und Raffinerien; Kirchhoff (Fr. P. 215457), Fabrikation des Kandiszucker.

Das Adant'sche Würfelzucker-Verfahren[1]) wird von v. Lippmann (D. Zuckerind. 1891, 1477) besprochen. Der Grundgedanke dieses von dem Director der Raffinerie Gräffe & Cie. in Brüssel erfundenen Verfahrens, dessen Beschreibung von Dureau (Journ. fabr. sucre 1889, Nr. 52) in Deutschland nicht die gebührende Beachtung gefunden zu haben scheint, ist der, die entsprechender Weise vorgerichtete Centrifugen-Lauftrommel direct als Füllgefäss zu gebrauchen, und die in ihr erkaltete Füllmasse ohne jedes Umpacken, ohne Benützung weiterer Apparate, und mit einem Minimum von Handarbeit, in fertige Zuckerplatten überzuführen.

Bemerkungen über das Adant'sche Verfahren macht Sänger (D. Zuckerind. 1892, 1045). Derselbe berichtet über das Würfelzuckerverfahren von Mathee u. Scheibler[2]) (D. Zuckerind. 1892, 733). Dieses Verfahren, welches u. a. bei der Firma vom Rath u. Bredt in Köln eingeführt ist, dürfte den billigsten und aussichtsreichsten Methoden seiner Gattung zuzuzählen sein.

Bei der Vorrichtung zum Formen von Platten oder Stangen aus Zucker-Füllmasse von May (D. P. 57995) werden Keile angewendet, welche in die Füllkasten eingesetzt werden, und Querplatten, die mit einem Schlitz versehen sind. Eine Neuerung an Apparaten zur Herstellung von Zuckerstäben oder Blöcken auf Formtischen und in Centrifugen teilt Krühner mit (D. P. 60410). Maschine zur Anfertigung von Kandiszuckerketten von Jacker (D. P. 57199).

Pieper (D. P. 59468) giebt Zuckerwaaren oder Caramellen einen Zusatz von Dextrin, um das „Absterben", d. h. Glanzloswerden, derselben zu verhüten.

Der periodisch wirkende Apparat zum Waschen von Krystallen und Krystallbrei von Grape (D. P. 60778) soll dazu dienen, krystallisirte chemische Producte von der anhaftenden Mutterlauge zu befreien. Letzteres erfolgt durch einen Stralapparat, welcher Wasser zerstäubt und mit grosser Kraft zwischen der Krystallmasse verteilt.

Die bisherigen continuirlichen Schleudermaschinen mit kegelförmigem Trommelmantel eignen sich nicht zum Schleudern von Zuckerfüllmasse, weil letztere die Trommel wieder so rasch verlassen würde, dass die Zeit zur Trennung von Zucker und Syrup fehlen würde. Um nun zur Vermeidung dieses Uebelstandes den Austritt der Füllmasse zu verzögern, versieht

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **11**, 260. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **12**, 250; **13**, 258.

Grasshof (D. P. 56415) die Trommel mit einem Verengungsringe, welcher aus einem gelochten Ringe oder mehreren über einander gelegten ringförmigen Sieben besteht.

Sellars (D. P. 59518) erfand eine stetig wirkende Schleudermaschine für Zuckerfüllmasse.

Bei der Einrichtung an Schleudermaschinen zum systematischen Decken von Zuckermassen von Demmin[1]) (D. P. 59847; II. Zusatz zu D. P. 50412) wird jetzt zwischen dem Wechselgefäss oder der Steuerungsvorrichtung des Hauptpatents und der Schleudertrommel ein Behälter mit Schauglas eingeschaltet, um die bei einer Schleuderung aus den einzelnen Kammern des Wechselgefässes zur Anwendung kommenden Mengen Decksyrup nach einander einzuziehen, abzumessen und in die Schleudertrommel zu befördern.

Auf Pröber's stetig wirkende Schleudermaschine für Zuckerfüllmasse (D. P. 62185), welche nach der Chem. Z. (1892, 963) vielversprechende Probeversuche ergab, und auf die continuirlich arbeitende Centrifuge mit Selbstentleerung von Merker (D. P. 60934) sei verwiesen.

9. Die Melasse und die Zuckergewinnung aus derselben.

Ueber die Ausnutzung der Nichtzuckerstoffe der Rüben in den Melassen-Entzuckerungs- und Melasse-Spiritus-Fabriken sprach Wilkening (Z. ang. Ch. 1891, 597).

In den Entzuckerungsfabriken wird die Schlempe meistens in Vacuumapparaten verdampft und die eingedickte Flüssigkeit in Etagenöfen, hinter denen behufs Ausnutzung der heissen Rauchgase Dampfkessel angeordnet sind, verbrannt. Von 100 kg Melasse erhält man 10 bis 12 kg Potasche mit 45 bis 55 Proc. K^2CO^3. Die wertvollen Stickstoffbestandteile der Melasse gehen bei der Verbrennung verloren.

Die Production von Melasse betrug im Jahre 1889/90 etwa 375000 t; davon gingen zur Entzuckerung 256850 t, zur Spiritusbereitung 31000 t, der Rest zur Ausfuhr und zu technischen Zwecken. Der Stickstoffgehalt der Melasse beträgt nach Märcker durchschnittlich 1·5 Proc., es entgehen also der deutschen Industrie damit alljährlich 4300 t Stickstoff, was einen Capitalverlust von etwa 5 Millionen Mk. bedeutet.

Frank erinnert daran, dass ein Teil des Stickstoffes in Form minderwertiger Amine vorhanden ist; Lunge bemerkt, dass die Verkohlung in Retorten zur Gewinnung von Chlormethyl und Trimethylamin sehr wol ausführbar sei, es fehle aber an Absatz für diese Stoffe.

Die Branntweinerzeugung der Melassebrennereien hat sich gegen das Vorjahr gesteigert, weil die Spirituspreise namentlich in der zweiten Hälfte des Betriebsjahres 1. Oct. 1889 bis 30. Sept. 1890 verhältnismässig hoch standen, die Preise der Melasse dagegen zurückgegangen waren. Es wurde 1889—90 von den 18 Melassebrennereien erzeugt 84155 hl reinen

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 12, 248; 13, 257.

Alkohols, dagegen im Jahre 1888—89 77010 hl reinen Alkohols. (D. Zucker-ind. 1891, 1491).

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes und der Grade Brix in Melassen besprechen Alberti u. Hempel (D. Zuckerind. 1891, 1326). Die Ermittelung des scheinbaren Quotienten in Melassen hat durch die Ausführungsbestimmungen des Gesetzes vom 9. Juli 1887 ganz bedeutend an Wert gewonnen. Nun giebt aber die Analyse mit der Spindel bei unreinen Producten ganz falsche Resultate, um so mehr, je grösser die Verdünnung ist. Es erscheint deshalb der Zustand, dass neben der allein genauen pyknometrischen Methode die sog. „Verdünnungsmethode" steuerlich zulässig ist, ganz unhaltbar.

Zur Verfeinerung des Geschmackes von Melassen und Syrupen setzt Duncan (D. P. 58828) nach einem bekannten älteren Vorschlage die in den Melassesalzen enthaltenen flüchtigen Säuren durch Schwefelsäure in Freiheit und destillirt dieselben dann durch Eindampfen der Syrupe mit dem Wasserdampf ab. Um nun die Verflüchtigung der flüchtigen Säure zu erleichtern, wird gleichzeitig Dampf, kalte oder warme Luft, Kohlensäure oder schweflige Säure mittelst Gebläses oder Injectors durch die Syrupe hindurchgeblasen.

Stuchly (Böhm. Z. Zuckerind. 1892, 446) liefert einen Beitrag zur Arbeit mit Leplay's Osmose-Apparaten.

Das Barwig'sche Melasse-Entzuckerungsverfahren (D. P. 61148) wird in D. Zuckerind. (1891, 1726) von Bögel als das beste, billigste und einfachste Verfahren empfohlen, bei einer Ausbeute von 40 bis 45 Proc. Rohzucker von Rend. 88.

Mahoudeau, Extraction des Zuckers aus Melassen (V. St. P. 452454). Lagrange, Entfernung der organischen Stoffe aus den aus Zuckerrohr und Zuckerrüben gewonnenen Zuckersäften, Syrupen und Melassen mittelst Bleioxyds (Fr. P. 216050).

Ueber in russischen Fabriken mit negativem Erfolge versuchte Rückführung der Melassen in die Rohsäfte nach Manoury's Verfahren wird in Bull. ass. chim. (1891, 54) berichtet.

10. Reinigung der Abwässer.

Mit der Beseitigung der Knochenkohlefiltration kommen auch die früher durch die Waschwässer der gebrauchten Knochenkohle herbeigeführten Verunreinigungen der Flussläufe in Wegfall. Immerhin enthalten die Abflusswässer noch Stoffe genug, welche die Flussläufe verunreinigen.

Nach Stift (Oest. Z. Zuckerind. 1891, 250) genügt die chemische Reinigung allein nicht, dagegen liefert die mechanische Klärung mit darauf folgender Reinigung mit Kalk und Eisenchlorid gute Resultate.

Reinigung der Abwässer durch Elektricität.[1]) Von Fermi (Arch. Hyg. 1891, 207).

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 261.

11. Untersuchungsmethoden.

Die Beschlüsse der österr.-ung. Zucker-Chemiker behufs Anbahnung einheitlicher Untersuchungsmethoden werden in Oest. Z. Zuckerind. 1891, 40 u. 507 mitgeteilt.

Nach Herzfeld's Ansicht (D. Zuckerind. 1891, 989) ist auf folgende sechs Punkte die Aufmerksamkeit der Zuckerfabrikschemiker zu richten. 1) Die Invertzuckerbildung im rohen und geschiedenen Saft. Sie lässt sich heute titrimetrisch ausführen, und man wird dadurch sofort ein Bild gewinnen sowol über die Qualität des Rübenmaterials, als auch über die Qualität der Scheidung, und darüber, ob an dieser Station richtig gearbeitet worden ist. Wichtiger ist 2) die colorimetrische vergleichende Prüfung der Säfte auf ihren Eisengehalt mit Ferro- und Ferricyankalium. In der Campagne 1890/91 hatte man sehr oft dunkle Säfte, wobei sich fast immer herausstellte, dass dieselben einen abnorm hohen Eisengehalt hatten. 3) Der Chemiker sollte im Laboratorium immer eine Nachscheidung ausführen, um zu prüfen, ob die Saturation vollständig ist und um festzustellen, ob die Alkalitäten, welche augenblicklich als maassgebend angenommen werden, auch richtig sind oder geändert werden müssen. — Der vierte Punkt betrifft die Alkalitätsbestimmung, welche in vielen Fabriken nur bis zum Dicksafte ausgeführt wird; die Alkalität der Füllmassen und der festen Zucker wird nicht mehr bestimmt. Damit verliert der Fabrikant jede Controle darüber, wie weit man in der Verdampfstation vom Dicksaft aus normal arbeitet. — Der fünfte Punkt ist die Bestimmung der Kalkasche in allen Producten, um zu sehen, ob man viele organische Kalksalze hat, oder ob man normal arbeitet. — Der sechste Punkt betrifft die Prüfung der Abläufe: Wenn man einen normalen Ablauf oder eine normale Melasse ungefähr auf den vierten Teil mit Wasser verdünnt, ein paar Tropfen Chlorammonium zusetzt und eine Stunde im Wasserbade erwärmt, so bleibt der normale Ablauf klar, während manche Abläufe bedeutende Trübungen (herrührend von oxalsaurem phosphorsaurem, schwefligsaurem und fettsaurem Kalk) zeigen. Wo derartige Melassen verarbeitet werden, da bewirken diese Trübungen das Schäumen. Auch der Raffineur wird beim Auflösen solcher Abläufe dieselben Erscheinungen beobachten. Die Ursache dafür liegt bei der Erzeugung des Rohzuckers, besonders darin, dass zu viel schwefligsaurer Kalk im Saft geblieben ist, und dass auf manchen Stationen übermässig viel Fett angewandt wird.

In der D. Zuckerind. werden die automatischen Messpipetten von Berent 1891, 1059 und von Seyffart 1891, 1194 besprochen.

Fischer (D. Zuckerind. 1892, 227) fand bei Untersuchung frischer Schnitzel, dass nicht selten die Polarisation des Saftes aus stark gepressten zerkleinerten Schnitzeln niedrigere Werte lieferte als die alkoholische Extraction. — Heller (D. Zuckerind. 1892, 555) teilt ähnliche Beobachtungen mit.

Zur Rübenuntersuchung machen Herzfeld (D. Zuckerind. 1892, 232), Claassen (ibid. 1892, 266) und Sidersky (Sucr. ind. 1891, 337) Mitteilungen.

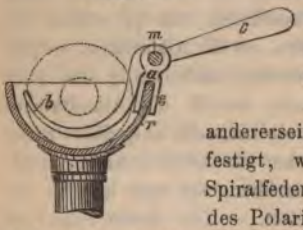
Zur Zuckerbestimmung in der Rübe durch Wasserextraction in de Art der Alkoholextraction giebt Markiewicz (D. Zuckerind. 1892, 160) ei Verfahren an.

Einen Extractionsapparat für Rübenuntersuchung beschreibt Müll (D. Zuckerind. 1892, 673 u. Z. angew. Ch. 1892, 232). Der von Fr. Tim & Comp. in Braunschweig verfertigte Apparat gestattet, den Endpunkt d Extraction genau festzustellen.

Pellet's continuirliches Polarisationsrohr[1]) hat sich sehr gut be währt. Carlier (Sucr. belge 1892, 238) benutzt es bei der Rübenauslese zur Samenzucht, wobei er binnen 10 Stunden 3600—4200 Ablesungen machen kann. Stift (Oest. Zuckerind. 1892, 265) teilt ähnliche günstige Erfahrungen mit dem Apparate mit. S. auch Fric (Böhm. Z. Zuckerind. 1891, 156).

Zum schnellen Auswerfen der Röhren aus Polarisationsapparaten hat Cammerer (D. P. 59863) eine Vorrichtung angegeben. Die Leitstange *m* wird mittelst Schräubchen und zweier gabelförmiger, auf der Gleitstange lose gleitender Führungsaufsätze *a* auf den Rand der Rinne *r* des Polarisationsinstrumentes geschraubt. An der Stange *m* ist einerseits der Griff *c*, andererseits zwei bogenförmig gestaltete Auswerfer befestigt, während eine um die Stange *m* gewickelte Spiralfeder die Auswerfer *b* in die Höhlung der Rinne des Polarisationsinstruments drückt. Beim Polarisiren wird die Polarisationsröhre in gewöhnlicher Weise eingelegt. Sie liegt dann auf den beiden Auswerfern, wird beim Niederdrücken des Griffes *c* ausgeworfen und gleitet in die den Griff *c* bethätigende Hand.

Fig. 121.



Auf der Versammlung der österr.-ung. Zuckerchemiker vom 31. Mai 1891 wurden die Farbenapparate für Ausführung der Polarisation zu Handelszwecken ausgeschlossen und hierfür nur Halbschattenapparate zugelassen. (Oest. Z. Zuckerind. 1891, 451 u. 471).

Das von Herles[2]) empfohlene Bleinitrat als Klär- und Entfärbungsmittel wurde von Stift (Oest. Z. Zuckerind. 1891, 458) geprüft. Porpš (Böhm. Z. Zuckerind. 1891, 5) fand bei 50 Analysen von Melassen und Osmosewässern nach der Inversionsmethode und bei gleichzeitiger Benutzung von Bleiessig bezw. Bleinitrat in 42 Proc. Uebereinstimmung, bei 18 Proc. eine Differenz von 0·1, bei 2 Proc. 0·15, bei 28 Proc. 0·20 und bei 10 Proc. 0·30.

Ein besonders für Rübensäfte bestimmter Farbenmesser wird von Pellet und Demichel (Bull. assoc. 1891, 350) beschrieben.

Zum Absetzen schaumiger Rübensäfte giebt Herles eine Vorrichtung an (Böhm. Z. Zuckerind. 1891, 225).

Fritsch (Böhm. Z. Zuckerind. 1891, 531) beschreibt das Aräopyknometer zur Prüfung von Rübensaft und Melassen. Dasselbe wird nicht wi

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 264. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 265.

ein Saccharometer in Saft, sondern mit einer kleinen Menge Saft beschwert in Wasser eingesenkt.

Formeln für die Beziehung zwischen Dichten und Brix-(Balling-) Graden bei Zuckerlösungen hat Lorenz (Oest. Z. Zuckerind. 1891, 571) berechnet.

Der von Rassmus (D. Zuckerind. 1891, 1195) angegebene Titrir- und Saturations-Controlapparat verzeichnet genau und selbstthätig auf dem Schaublatt jedes cbcm der verwendeten Probesäure, gestattet also eine Alkalitäts-Controle bis zum Hundertstel. Zugleich ist der Zeitpunkt jeder einzelnen Titrirung auf dem Schaublatt ersichtlich.

Zur Alkalitätsbestimmung in dunkelen Zuckersäften bringt Grisson (Bull. ass. chim. 1892, 597; Chem. Z. Rep. 1892, 76) 25 cbcm der zu untersuchenden Flüssigkeit, einen Tropfen genau neutralisirter Rosolsäurelösung und 10 cbcm reinen neutralen Aethers in einen Kolben, titrirt mit Schwefelsäure, schüttelt nach jedem Zusatze gut um und lässt den Aether sich abscheiden. Sobald die Reaction vollendet, d. h. das Alkali gesättigt ist, wird Rosolsäure frei, löst sich im Aether und färbt diesen rot.

Stift (Oest. Z. Zuckerind. 1890, 484) nimmt bei der Grobert'schen Schenbestimmung des Rohzuckers mittelst Oxalsäure[1]) weniger Zucker und mehr Oxalsäure Boyer's Methode der Zuckerveraschung mit Benzoësäure[2]) wird in Sucr. belge 1891, No. 11. besprochen.

Alberti und Hempel (D. Zuckerind. 1891, 1069) empfehlen folgende direcle Ermittelung der anorganischen Bestandteile. Etwa 6 bis 7 g pulverlich gemahlener Quarzsand werden in einem, etwa 35 cbcm fassenden Platinschälchen geglüht und nach dem Erkalten mit dem Schälchen als Tara gewicht gewogen. Hierzu werden 5 g Zucker, welche man in der Praxis am besten für sich auf einem kleinen Tarirblech wägt, gebracht, alsdann die Masse in dem Tiegel unter Vermeidung von Verlusten mit einem dünnen Platindraht gut durchgemischt und der Draht zum Schluss mit einer Federfahne gereinigt. Den Tiegel erhitzt man dann in einer Platinmuffel. Nach ½ bis 1¼ Stunden, je nach dem Zuckerproduct, ist die Veraschung beendet. Bei Melassen nimmt man 3 g und etwa 15 g Quarzsand, wägt das Gemisch letzterem und einem kleinen Platindraht tarirte Schälchen ab, erwärmt nach dem Mischen mit dem Zucker kurze Zeit und arbeitet mit kleiner Flamme in derselben Weise. Bei dieser Verbrennung entstehen nicht kohlensäure, sondern kieselsaure Salze aus den organischsauren Salzen. Die bereits in den Zuckern vorhandenen schwefelsauren Salze und Chloralkalien werden bei der Temperatur, in der Platinmuffel durch die Kieselsäure nicht zersetzt und man ermittelt somit rasch und sicher die organischen Bestandteile, welche in den Zuckerproducten wirklich vorhanden sind.

Sidersky (Journ. fabr. sucre 1891, 37) weist darauf hin, dass bei der Ausführung der Quarz-Methode die Nitrate der Rohrzucker zersetzt werden,

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 12, 255. — [2]) Ibidem.

was nach Chem. Z. Rep. 1892, 198, indessen für deutsche und österreichisch Zucker so gut wie nicht in Betracht kommt.

Die Bestimmung des Wassers in Rohzuckern führen Alberti un Hempel (D. Zuckerind. 1892, 385) in einem Trockenschrank aus, der d Vorzüge des Soxhlet'schen und Schwackhoefer'schen vereinigt. Er zei gleichmässige und genügend hohe Temperatur (100—100·5°) an allen Stell infolge der Anwendung einer siedenden Kochsalzlösung als Trocknungsmitte starke Ventilation unter Zuführung von heisser Luft, Uebersichtlichkeit d Inneren (durch Glastüren) und ist für eine grosse Zahl von Untersuchung (er fasst ca. 24 Trockenschälchen) anwendbar.

Drenckmann (D. Zuckerind. 1892, 341) hält für die genaueste (b Massen-Untersuchungen allerdings zu zeitraubende) Methode der Wasserb stimmung das Trocknen im Liebig'schen Rohr unter Durchleiten ein trockenen Wasserstoffstromes.

Nach Bodenbender (D. Zuckerind. 1892, 416) bietet die seither üblic Methode der Rendementsbestimmung, beruhend auf der directen Ermittelu des Rohrzuckers und der Salze (Asche) den Vorzug, dass sie der Rechnu nur zwei direct bestimmte Bestandteile zu Grunde legt, und dass Feh die sie einschliesst, nur in der einfachen Zahl zum Ausdruck komm während die vorgeschlagene neue Methode, basirend auf der Ermittelung für die Feststellung der Rendementszahl wichtigsten Componenten, des Nic zuckers, eine Verdreifachung der Untersuchungsfehler schliesst. Bekannt geht die bisherige Bestimmung des Rendements von der Thatsache aus, d die meisten Melassen auf 5 Theile Rohrzucker etwa 1 Theil Alkalias enthalten. Man nahm also an, letztere Salzmenge verhüte auch die Krysta sation des Rohrzuckers beim Raffinations-Processe in dem erwähnten V hältnisse, trotzdem bekannt war, dass diese Wirkung der Salze wesent mitbedingt wird durch die nähere Zusammensetzung derselben.

Ein Rohzucker, enthaltend 95·0 Proc. Zucker, 2·04 Wasser, 1·20 Asc 1·76 Proc. organischen Nichtzucker, besitzt also nach der alten Rechnu 95·0 (1·20 × 5) = ein Rendement von 89·0. Nach dem neuen Vorschl soll man dagegen den doppelten Gehalt des summarischen Nichtzuck (d. h. organischer Nichtzucker + Asche) von der Polarisation abziehen. M hat also hier 95·0 — 2 × (1·20 + 1·76) = 89·08 (statt 89·0). Nimmt m aber nun an, dass man statt der richtigen Polarisation 95·0 fälschlich 9 gefunden habe, so wird das Rendement nach der alten Formel sein: 94·8 (1·20 × 5) = 88,8, d. h. man wird statt 89,0 ein um 0·2 zu niedrig Rendement finden. Da nun diese um 0·2 Proc. zu niedrig gefundene Po risation umgekehrt den aus der Differenz berechneten organischen Nic zucker um 0·2 zu hoch finden lässt (1·96 Proc. statt 1·76), und da letzte Fehler mit 2 noch multiplicirt wird, so ergiebt die neue Rendementsbere nung in diesem Falle ein um 0·2 + 2 (0.2) = 0,6 Proc. zu niedrig Rendement, d. h. der Fehler ist gegenüber der alten Rechnung ein drei so grosser. Man hat nach neuer Rechnung 94·8 — 2 × (1·20 + 1·96) = 88

Rendement. Man hat also im ersteren Falle 89·0 — 88·8 = 0·2, im letzteren 89·08 — 88·48 = 0·6 (d. h. dreimal) weniger beim Rendement gefunden.

Herzfeld (Z. Zuckerind. 1892, 147—258; D. Zuckerind. 1892, 489) hat im Auftrage des Directoriums des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches folgende Fragen über die zweckmässigste Art der Wertschätzung des Rohzucker untersucht und die angegebenen Resultate erhalten.

1. Ist es richtig, dass das Vorkommen der Raffinose sich auf Producte beschränkt, welche mit Entzuckerungsverfahren bezw. in nicht ordnungsmässiger Weise hergestellt sind?

Antwort. Das Vorkommen der Raffinose in nachweisbaren Mengen beschränkt sich auf Nachproducte mancher Melassentzuckerungsverfahren. Wo sonst Raffinose vermutet, bezw. nach der Raffinoseformel der Inversionsmethode gefunden wurde, ist gar keine vorhanden gewesen, sondern der Analytiker durch die Unvollkommenheit der Methode irre geführt worden.

2. Haben sich bis jetzt äussere Kennzeichen finden lassen, welche, abgesehen von der spitzen Krystallisation, auf Raffinose führen?

Solche äusseren Kennzeichen giebt es nicht, auch die spitze Krystallisation ist ein trügerisches, da sie häufig durch andere Ursachen als Raffinose, insbesondere durch Kalksalze veranlasst sein kann.

3. Beweist die Erfahrung, dass die Raffinose die Bildung von Melasse wesentlich befördert oder sonst das Raffiniren der Rohzucker beeinträchtigt?

Sehr raffinosereiche Producte neigen bei der Verarbeitung in der Raffinerie etwas mehr zur Invertzuckerbildung als normale Rohzucker; im übrigen beeinträchtigt aber die Raffinose die Ausbeute an raffinirtem Zucker viel weniger als die meisten andern in dem Rohzucker bezw. der Melasse vorkommenden Nichtzuckerstoffe.

4. In welchem Verhältnis steht das Vorhandensein von Nichtzuckern zu der Ausbringbarkeit des Zuckers der verschiedenen Producte überhaupt?

Grössere Mengen Nichtzucker wirken stets die Löslichkeit des Zuckers vermehrend, also melassebildend, geringe Mengen salzen Zucker aus. Ein Unterschied in dem Verhalten der einzelnen Nichtzuckerstoffe lässt sich in der Praxis nicht machen, da die Nichtzucker in Gemengen andere melassebildende Wirkungen zeigen als die Einzelsubstanzen.

5. Ist dieses Verhältnis ein constantes, so dass es für den Handelsverkehr als Grundlage dienen kann?

Das Verhältnis von Zucker zu Nichtzucker in Melasse ist zwar nicht ganz constant, aber doch nicht in dem Maasse schwankend als das der jetzt üblichen Art der Rendementsberechnung zu Grunde liegende Verhältnis von Zucker zu Asche.

6. Giebt es für die Ermittelung des gesammten Nichtzuckers in der Handelswaare ein Verfahren, welches leicht ausführbar und einfach ist und zuverlässige Ergebnisse liefert?

Die Bestimmung des gesamten Nichtzuckers kann nur so geschehen, dass der Zucker und die Trockensubstanz ermittelt und der Zuckergehalt von der Trockensubstanz abgezogen wird, die Differenz ist der Nichtzucker. Die Trockensubstanzbestimmung lässt sich zuverlässig ausführen, doch haften der Nichzuckerbestimmung die Fehler der Zuckerbestimmung an. Berücksichtigt man indess, dass neuerdings grosse Fortschritte in der Construction der Polarisationsapparate gemacht wurden und dass die meisten Polarisationsdifferenzen jetzt auf wechselndem Trockensubstanz- bezw. Wassergehalt der Muster beruhen, diese aber künftig mit Einführung der Wasserbestimmung corrigirt werden können, so muss man a priori diesem Verfahren der Nichtzuckerbestimmung, welches ebenso leicht und rasch auszuführen ist als die übliche Aschenbestimmung, dieselbe Zuverlässigkeit für die Rendementsberechnung zuschreiben als letzterer. Definitive Antwort auf die Frage kann jedoch nur die Erfahrung geben.

Zur Berechnung der theoretischen Höchstausbeute aus Erstproductfüllmassen bestimmt Siersky (N. Z. Zuckerind. 1892, 161) den Aschengehalt des abfliessenden Syrups und der Füllmasse; seien dieselben a und b, so ergiebt sich die Syrupmasse aus der Proportion $x:100=a:b$ und hieraus der Gehalt an Krystallzucker.

Das Schwartzkopff'sche Verfahren zur quantitativen (approximativen) Bestimmung minimaler Zuckermengen in den Condenswässern (D. Zuckerind. 1891, 1722) beruht auf folgender Erscheinung. Dampft man eine Zuckerlösung in einer Platinschale ein und erhitzt die Schale nachher bis zur vollständigen Caramelbildung, so findet man, dass letztere je nach dem Procentgehalt ein bestimmtes Aussehen hat. Jede verschiedene Lösung giebt ein anderes, meist aus einer Anzahl Ringen bestehendes Bild. Letzteres wird mit einer in einem kleinen Kasten befindlichen Anzahl Musterschalenbilder, die mit bekannten Lösungen hergestellt sind, verglichen.

Müller und Ohlmer (D. Zuckerind. 1892, 419) empfehlen dagegen die von Ihl und Molisch benutzte Reaction mit α-Naphtol in folgender Ausführung. 2 cbcm des auf Zucker zu untersuchenden Wassers werden in einem Reagircylinder oder in einem mit Glasstöpsel zu verschliessenden Präparatengläschen mit 5 Tropfen einer 20proc. alkoholischen α-Naphtollösung versetzt, sodann werden 10 cbcm reine (völlig salpetersäurefreie) concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt und gut umgeschüttelt. Bei 0·1 Proc. Zuckergehalt entsteht sofort eine sehr intensive rotviolete Farbe, bei 0·01 Proc. ist dieselbe noch ähnlich wie Rotwein; bei 0·001 entsteht nach $^1/_4$—$^1/_2$ Minute und bei 0·0005 Proc. nach einigen Minuten eine helle Rosafärbung. Die Reaction wird durch andere organische Stoffe (mit Ausnahme von Kohlehydraten), Kalksalze, Chloride, Ammoniak nicht, wohl aber durch die geringsten Spuren Salpetersäure beeinflusst.

Thiele fügt zu 0·5 cbcm des auf Zucker zu untersuchenden Wassers nur einen Tropfen einer 4proc. alkoholischen α-Naphtollösung und 1 bis 2 cbcm conc. Schwefelsäure hinzu, worauf tüchtig geschüttelt wird. Nach

Verlauf weniger Minuten teilt noch eine deutlich wahrnehmbare, nach einigem Stehen nachdunkelnde Färbung ein.

Karez (Oest. Z. Zuckerind. 1891, 698) weist darauf hin, dass man eine oxydimetrische Zuckerbestimmung ausführen kann, indem man den (reinen) Zucker durch ein gemessenes überschüssiges Volumen titrirter Chamäleonlösung bei Gegenwart von Schwefelsäure zu Wasser und Kohlensäure oxydirt, alsdann überschüssige n/10 Oxalsäure hinzusetzt und mit Chamäleon zurücktitrirt.

Sidersky (Sucr. ind. 1892, 627) führt eine Magnesiabestimmung in Zuckermassen mittelst Seifenlösung auf hydrotimetrischem Wege aus, indem er zunächst die Gesamt-Härte, dann nach Fällung mit Ammoniumoxalat die noch verbleibende Härte ermittelt.

v. Lippmann (D. Zuckerind. 1891, 1021) untersuchte, ob man die Raffinose in festen Zuckern mittelst der Inversions-Methode hinlänglich sicher bestimmen kann. Abgesehen von der Methode von Gunning[1]) haben wir keine andere bewährte, als die Inversions-Methode von Herzfeld[2]). Es giebt aber leider kein Mittel, um in zweifelhaften Fällen schnell und sicher festzustellen, dass die gefundene Differenz, besonders wenn sie keine grosse ist, wirklich von Raffinose herrührt. Vielmehr können andere Körper, nicht nur Fremdstoffe, sondern auch gewisse Zersetzungsproducte des Zuckers, ganz ähnliche Einflüsse auf die Ergebnisse der Inversions-Polarisation ausüben, wie man sie der Raffinose zuzuschreiben pflegt. Endlich ist die Methode auch innerhalb gewisser Grenzen, die schon Herzfeld angegeben hat, zulässig, und auch innerhalb dieser Grenzen, abgesehen von einer neuen, praktisch ebenfalls noch nicht genügend geprüften Verbesserung Pellet's und anderer französischer Chemiker, nur brauchbar, wenn Invertzucker entweder gar nicht oder nur in kleinen Mengen vorhanden ist. Werden diese Grenzen überschritten, so bleiben die Resultate ungenau, und auch die Steuerbehörde legt dann dieselben ihren Bestimmungen[3]) nicht mehr zu Grunde. Endlich ist noch zu bemerken, dass die Fehlergrenze von 0·5 Proc. geeignet ist, zu Differenzen Anlass zu geben. Es empfiehlt sich also, die Untersuchungen nur auf solche Zucker zu erstrecken, bei denen die Anwesenheit der Raffinose von vornherein wahrscheinlich ist.

Die Frage, ob bei Berechnung des Rendements der Raffinosegehalt besondere Berücksichtigung zu finden habe, beantwortet v. L. verneinend. Der Coefficient 5 für Asche drückt bereits die gesamte Menge desjenigen Zuckers aus, der durch den Nichtzucker der Melasse (einschliesslich der Raffinose) immobil gemacht wird.

Ueber die Bestimmung der Raffinose mittelst seiner Methylalkohol-Methode[4]) macht Gunning Mitteilungen. (Bull. assoc. chim. 1891, 317.)

Weisberg (Bull. assoc. chim. 1891, 498) fand, dass durch Bleiessig

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **11**, 277. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **11**, 273 u. 276. — [3]) Techn.-chem. Jahrb. **11**, 269—277. — [4]) Techn.-chem. Jahrb. **11**, 277.

die Drehung der Raffinoselösungen bedeutend und dem wachsenden Ueberschusse des zugesetzten Bleiessigs entsprechend vermindert wird.

Eine Formel zur gleichzeitigen Zucker- und Raffinosebestimmung hat Herles berechnet. (Böhm. Z. Zuckerind. 1891, 528.) Bemerkungen zur Inversionsmethode machen Mehay (Sucr. ind. 1891, 6) und Gerard. (Bull. soc. chim. 1891, 20). Koydl (Oest. Z. Zuckerind. 1891, 700) berichtet über die Inversionsmethode und Raffinosebestimmung in der Raffineriepraxis. Ueber die Trennung von Zucker und Raffinose durch Dialyse hat Pellet gearbeitet. (Bull. assoc. chim. 1891, 179.)

Nach Herzfeld und Krone (Z. Zuckerind. 1891, 689) kann die Oxalsäure die Salzsäure bei der Zuckerbestimmung durch Inversion nicht ersetzen.

Ueber die Normalzahlen der Zuckeranalyse berichtet Landolt (Z. Zuckerind. 1891, 514) auf Anregung der Aich-Commission.

Wiechmann, Bestimmung von Invertzucker, Dextrose und Lävulose nebeneinander, (Z. Zuckerind. 1891, 727). Schmoeger, Zuckerbestimmung mittelst Ost'scher Lösung, (Z. Zuckerind. 1891, 785). Bornträger, über den Einfluss der Gegenwart der Bleiacetate auf das Ergebnis der Bestimmung des Invertzuckers nach Fehling-Soxhlet, (Z. ang. Ch. 1892, 333). Zur Melassenanalyse liefern Lacombe (Bull. assoc. chim. 1891, 328) und Lindet (ibidem 1891, 654) Beiträge. Ueber die Bestimmung des Invertzuckergehaltes von Melassen berichten Baumann und Otto (Z. Zuckerind. 1891, 685). Beachtenswerte Vorschläge zur Handelsanalyse von Melasseschlempekohle macht Heyer (Chem. Z. 1891, 915, 959, 1409, 1489, 1523 u. 1557), auch Alberti und Hempel in Chem. Z. 1891, 1623.

12. Allgemeines über Chemie der Rüben und des Rübenzuckers.

Die Pectinsubstanzen der Rübe hat Herzfeld (Z. Zuckerind. 1891, 667) untersucht. Er stellte Pectin nach Fremy's Vorschrift aus Birnen, besser aus Apfelsinen dar; es besteht nach seiner Ansicht aus einem Säurenatur besitzenden Gemenge von Arabinose und Galactose liefernden Verbindungen in wechselnden Verhältnissen. Das von Herzfeld erhaltene Pectin ist in kaltem Wasser sehr stark quellbar und unlöslich in Alkohol und Aether. Seine Lösung in kaltem verdünnten Ammoniak zeigt im Gegensatze zu den Angaben von Chevron[1]) und Droixhe keine Rotation; seine Lösung in Wasser wird (zum Unterschiede vom Fremy'schen Pectin) durch Bleizucker teilweise gefällt. Parapectin, erhalten durch Kochen ausgelaugter Rübenschnitzel mit Wasser und Salzsäure und Fällung mit Alkohol, ist eine glasglänzende, blätterige, mit Wasser aufquellende, schwach saure, rechtsdrehende Verbindung, welche etwa 6 Proc. Furfurol und 30 Proc. Schleimsäure liefert. Parapectin, welches durch Ausziehen ausgelaugter

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 10, 278.

Rübenschnitzel, Ausfällen des Extractes mit Bleiessig, Zersetzung der Bleiverbindung mit Oxalsäure und Reinigung durch Alkohol-Fällung gewonnen wurde, hat ähnliche Eigenschaften, liefert aber ca. 14 Proc. Furfurol und ca. 13 Proc. Schleimsäure. Metapectinsäure, nach Scheibler durch Kochen von Rübenschnitten mit Kalk erhalten, ist eine linksdrehende, nach der Inversion rechts drehende Substanz, welche 11·5 Proc. Schleimsäure und 15·3 Proc. Furfurol gab. Dagegen ist die Metapectinsäure, gewonnen durch Kochen der Parapectinsäure aus dem Bleisalze mit Kalk, schon vor der Inversion rechtsdrehend und ergiebt über 40 Proc. Schleimsäure, aber nur 6 Proc. Furfurol. Diese Beobachtung erklärt zur Genüge die Thatsache, dass die Metapectinsäure bei ihren verschiedenen Darstellungen das eine Mal rechts-, das andere Mal linksdrehend erhalten wird. Die Linksdrehung hängt offenbar mit einem grösseren Furfurol-Gehalt resp. Furfurol gebender Substanz zusammen.

In aufgetauten Frostrüben wird nach Pagnoul (Sucr. ind. **37**, Nr. 3) der krystallisirbare Zucker zum Teil in unkrystallisirbaren verwandelt.

Die Zusammensetzung von gefrorenen und nicht gefrorenen Diffusionsschnitzeln ermittelte Stutzer (Landw. Presse 1891, 943).

Ueber organische Säuren des Rübensaftes (Aepfelsäure, Weinsäure etc.), welche sich in den Kalkniederschlägen, besonders zu Beginn der Campagne, und bei Verarbeitung unreifer Rüben, in den Verdampfapparaten auszuscheiden pflegen, berichtet v. Lippmann. (D. Zuckerind. 1891, 1549; Ber. 1891, 3299).

Ueber Proteinsubstanzen in Rohproducten der Zuckerrübe, ihre Erkennung und Entfernung durch Tannin berichtet Bruck in einer in Chem. Z. Rep. (1892, 222) im Auszuge mitgeteilten Broschüre. Versetzt man eine auf 75° erwärmte Probe von völlig klarem Dicksaft oder gelöstem Syrup mit etwas Tanninlösung, so entsteht ein tief violet gefärbter flockiger Niederschlag, und die von letzterem abfiltrirte Flüssigkeit erscheint bedeutend heller als die ursprüngliche. Dieselbe Reaction zeigen sämtliche Roh-, Zwischen- und Endproducte der Fabrikation in dem Grade, wie ihre Reinheit ab- und die Concentration der Lösung zunimmt. Das Tannin gestattet in dieser Weise das Vorhandensein gelöster Albuminate in Rübensäften und daraus hergestellten Producten qualitativ und quantitativ nachzuweisen.

Rotfärbende Pilze in Rohzucker wurden in den Nachproducten einer schlesischen Rübenzuckerfabrik in Form erbsen- bis bohnengrosser Klumpen gefunden. Wie Herzfeld (Z. Zuckerind. 1891, 662) fand, haben diese Pilzmassen eine stark invertirende Wirkung, können also für den Raffineriebetrieb gefährlich werden. Nach Herzfeld und Paetow (Z. Zuckerind. 1891, 678) übt freie Flusssäure (0·005 Proc. von 36·6 Proc. Gehalt) auf diese roten Pilze, sowie auf Schimmelpilze überhaupt, auf Milch- und Buttersäure-Bacterien und Hefe eine stark invasionshemmende Wirkung. Die gleiche Wirkung haben Fluorammonium und Fluornatrium in ähnlicher Verdünnung.

Auf abnorme Zusammensetzung der Rohzucker des Jahres 1891 mac
v. Lippmann (D. Zuckerind. 1891, 1725) aufmerksam.

Ueber den Einfluss der Raffinose teilt Aulard (Bull. assoc. chi
1891, 656) seine Erfahrungen mit. Er hält die organischen Kalksalze, nic
die Raffinose, für die Ursache der (spitzen) Krystallisation des Zucke
(vgl. S. 229). Nach Entfernung dieser Kalksalze durch Fällung, starke Fi
tration über Knochenkohle oder Umkrystallisation erhielt er den Zucke
auch bei Gegenwart von Raffinose, in normalen Krystallen. Umgekehrt e
hielt er spitze Krystalle durch Zusatz von organischen Kalksalzen zu reine
Zuckerlösungen. Nach Aulard sollen die ersten und zweiten Producte
selbst bei Mitverarbeitung von Melasse, keine bestimmbaren Mengen Raffinos
enthalten, was nach Chem. Z. Rep. (1891, 201) in dieser Allgemeinheit un
richtig ist. Das dritte und vierte Product enthält nach Aulard bis zu
0·75 Melasse, bis 8 Proc. Raffinose. Der aus Nachproducten durch „Kry
stallisation in Bewegung" gewonnene flach tafel- oder plattenförmige Zucke
soll seine Entstehung dem grossen Salzreichtum der Lösung verdanken.

Nach Scheibler (Ber. 1891, 434) lösen Mischungen von Wasser und
Alkohol stets weniger Zucker als das darin enthaltene Wasser für sich allein.

Eine Tabelle über die Erniedrigung des Gefrierpunktes von Wasser
durch gelösten Rohrzucker theilt Pickering mit (Ber. 1891, 3328).

Anhang. Rohrzucker aus anderen Pflanzen.

A. Aus Zuckerrohr. Berichte über die Fortschritte auf dem Ge
samtgebiete der Rohrzuckerindustrie lieferte Stade (D. Zuckerind. 1891,
1157, 1189; 1892, 625).

Ueber den Wert der chemischen Controle in Rohrzuckerfabriken ver
breitet sich Ziegesar (D. Zuckerind. 1891, 1357).

Dusege (Sucr. ind. 1892, 141) berichtet über seine Versuche, Zucker
rohr aus Samen[1]) zu vermehren. Es gelang ihm auf diese Weise, Rohr zu
ziehen, welches innerhalb eines Jahres völlig ausgewachsene Pflanzen ent
wickelte, die ein erstaunliches Erntegewicht lieferten. Auffälliger Weise hat
dasselbe aber keine Blüten hervorgebracht, was die weitere Fortpflanzung
durch Samen unmöglich macht. Ausschliessliche Fortpflanzung durch Samen
scheint übrigens nicht erstrebenswert, sondern rationelle Combination der
selben mit Stecklingszucht (Chem. Z. Rep. 1892, 51).

Nach Stade (D. Zuckerind. 1891, 1456) ist Eintritt und Dauer der
Blüte beim Zuckerrohr sehr verschieden, letztere kann eine Woche bi
nahezu zwei Monate betragen, manche Varietäten blühen gar nicht. Di
Versuche, Rohr aus Samen zu ziehen, werden von den Praktikern in de
Colonien für wertlos gehalten.

Die Krankheit des Zuckerrohres in Java (D. Zuckerind. 1891, 1541
Stéphanon (Sugar cane 1891, 409 u. 422) verhält sich noch ablehnen

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 11, 283; 12, 262.

gegen die Diffusion des Zuckerrohres.[1]) Er zieht zweimaliges Pressen auf Mühlen bester Construction, verbunden mit nachhaltiger und systematischer Maceration der Presslinge vor der zweiten Pressung vor. Derartige ablehnende Ansichten werden die allgemeine Einführung der Diffusion für Zuckerfabrikation aus Zuckerrohr nicht aufhalten.

Bergreen (D. P. 56267) construirte eine Zuführungsvorrichtung für Zuckerrohr-Schneidemaschinen. Eine Schnitzelmaschine für Zuckerrohr wurde der Sangerhäuser Actien-Maschinenfabrik und Eisengiesserei (D. P. 56717) patentirt. Eine Walzenpresse für Zuckerrohr giebt Leblanc an (D. P. 58418).

Manoury's Baryt-Verfahren für Rohrzucker-Syrupe (bei Rückführung der letzteren in den Rohrsaft, wobei eine vorherige Behandlung mit Barytsalzen notwendig ist) wird in Journ. fabr. sucre (1892, 4) besprochen.

Fry teilt ein Verfahren mit zum Reinigen von Zuckerrohrsaft (Ver. St. P. 473989).

Ueber die Production von Rohrzucker in Britisch-Indien wird in der Chem. Z. (1891, 1584) berichtet.

B. Sorghum-Zucker. Augenblicklich sind nach der D. Zuckerind. (1892, 74) in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika drei Sorghumzuckerfabriken in Thätigkeit: Medecine Lodge, Fort Scott und Topeka, deren Gesamtproduction etwa 10000 Zollcentner beträgt.

Wiley's Alkoholverfahren, mit dessen Hülfe das Gummi vom Alkohol geschieden wird, findet in D. Zuckerind. (1891, 1540) Besprechung. Das Verfahren ist keineswegs neu, aber seiner allgemeinen Anwendung stand bisher die grosse Kostspieligkeit im Wege. Es scheint jedoch, dass es jetzt gelungen ist, die Kosten des Verfahrens zu vermindern. Es wird behauptet, dass der Ertrag an Zucker von einer Tonne Sorghum durch Anwendung von Alkohol von 85 auf 160 Pfund erhöht werden kann (?). Die Fabriken zu Medecine Lodge und Fort Scott in Kansas wenden das Verfahren seit 1891 an. Unbestritten bleibt aber, dass nicht das Sorghum, sondern die Zuckerrübe der Zuckerproducent der Zukunft im Norden und Westen der Vereinigten Staaten ist.

Mit diesem Alkoholverfahren beschäftigen sich auch Artikel in Sugar cane (1892, 13) und J. fabr. sucre (1891, 43). Fr. Boeckmann.

Statistik.

1. Ein- und Ausfuhr von Zucker im Deutschen Reich in metr. Centnern.

Waarengattung	im Jahre 1891 die		im Jahre 1890 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Stärkezucker, Maltose, Fruchtzucker und anderweit nicht genannten gärungsfähigen Zuckerarten: krystallisirt; gebranntem Zucker (Caramel)	117	25 842	400	90 050
» Zucker	52 381	7 865 639	59 896	7 964 251

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 11, 284; 12, 262; 13, 273.

2. Verarbeitung von Rüben zur Zuckergewinnung im Betriebsjahr 1890/91 nach Zoll- und Steuer-Directivbezirken.

Zoll- und Steuer-Directivbezirke	Zahl der Fabriken, welche Rüben verarbeitet haben	Menge der verarbeiteten Rüben	Darunter von den Fabriken selbst gewonnen	Die letzteren Mengen wurden geerntet auf	Also auf 1 Hektar: Rüben	Menge der gewonnenen: Rohzucker aller Producte [1])	Melasse	Aus 100 kg versteuerter Rüben wurden gewonnen: Rohzucker	Zur Darstellung von 1 kg Rohzucker waren so Rüben erforderlich:
		Tonnen	Tonnen	Hektar	100 kg	Tonn.	Tonn.	kg	kg
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Dir.-Bez. Ost- und Westpreussen . . .	22	675 359	1 088	42	259	74 634	13 882	11·05	9·05
„ Brandenburg .	14	278 220	103 064	2 980	346	33 424	6 678	12·23	8·17
„ Pommern . .	8	222 698	35 294	1 032	342	28 142	4 290	12·64	7·91
„ Posen	16	705 697	48 768	1 468	332	87 717	11 595	12·43	8·05
„ Schlesien . .	60	1 411 208	244 240	8 200	298	160 596	31 755	11·38	8·79
„ Sachsen und schwarzburg. Unterherrsch.	130	3 328 487	2 351 464	72 372	325	418 542	92 807	12·57	7·95
„ Schleswig-Holstein	4	46 621	26 262	1 225	214	4 963	1 502	10·64	9·39
„ Hannover . .	44	1 057 030	763 914	24 026	318	124 617	28 332	11·79	8·48
„ Westfalen . .	5	112 810	32 401	1 189	273	12 208	2 700	10·82	9·24
„ Hessen-Nassau	4	102 875	58 159	2 066	282	12 201	3 262	11·86	8·43
„ Rheinland . .	11	429 703	8 237	238	346	48 801	10 659	11·36	8·81
Zusammen Preussen	318	8 365 708	3 672 891	114 838	320	1 005 845	207 462	12·02	8·32
Bayern und Baden . .	2	75 739	8 001	303	264	9 471	2 064	12·50	8·00
Sachsen	3	100 512	56 804	2 185	260	12 590	2 514	12·53	7·98
Württemberg	5	114 749	28 992	796	364	13 709	3 798	11·95	8·37
Hessen	3	100 320	47 353	1 314	360	12 239	2 879	12·20	8·20
Mecklenburg	7	290 604	201 733	6 547	308	35 488	5 887	12·21	8·19
Thüringen mit Allstedt und Oldisleben	6	160 162	66 359	2 031	327	19 957	3 355	12·46	8·03
Braunschweig . . .	32	753 356	630 461	18 486	341	91 032	17 879	12·08	8·28
Anhalt	30	662 169	405 080	12 498	324	84 164	17 256	12·71	7·87
Zusamm. Deutsch. Reich	406	10 623 319	5 117 674	158 998	322	1 284 495	263 094	12·09	8·27
Im Jahre 1889/90 . . .	401	9 822 635	5 093 032	155 014	329	1 213 689	240 797	12·36	8·09

3. Einnahme von Zucker im Deutschen Zollgebiet für das Betriebsjahr 1890/91 (a) sowie 1889/90 (b).

Menge der versteuerten Rüben	Bruttoertrag der Rübensteuer	Bruttoertrag der Eingangszölle: a. von raffinirtem Zucker	b. von Rohzucker u. Farin	c. von Syrup	zusammen	Gesamt-Bruttoertrag der Steuer und des Zolls (Sp. 2 u. 6)	Rückvergütungen für ausgeführten Zucker [3])	Nettoertrag der Steuer und des Zolls: überhaupt (Sp. 7 minus 8)	auf den Kopf
1000 kg	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	ℳ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
a) 10 623 319	151 859·2	828·2	1 104·8	323·3	2 256·3	154 115·5	78 355·7	75 759·8	1·52
b) 9 822 635	140 965·4	490·0	632·8	386·8	1 509·6	142 475·0	61 915·6	80 559·4	1·64

[1]) Einschliesslich der bei der Entzuckerung der Melasse gewonnenen Zuckermengen, soweit die Melasseentzuckerung nicht in Betrieben vorgenommen ist, die keine Rüben verarbeite[n].

[2]) Der direct gewonnene Saftmelis ist nach dem Verhältnis von 100 : 125 auf Roh[zucker] reducirt.

[3]) In obiger Uebersicht sind die in den betreffenden Jahren wirklich bezahlte[n] nicht etwa die Vergütungsbeträge verzeichnet, die den ausgeführten Mengen entsprech[en]

XXIV. Stärke und Dextrin.

A. Stärke.

Ueber Rohmaterialien siehe Spiritus.

Bokorny ist es gelungen durch Düngung mit oxymethylsulfonsaurem ron, welches sehr leicht in Formaldehyd und Natriumbisulfit zerfällt, in Versuchspflanze (*Spirogyra majuscula*) grosse Mengen Stärke zu er- gen: eine interessante experimentelle Bestätigung der Theorie Baeyer's r den Verlauf der Assimilation in den Pflanzen (Ber. d. bot. Ges. 9, 103).

I. Apparate und Verfahren der Stärkefabrikation.

Ueber Fehler und Verbesserungen in der Stärkefabrikation s. Saare Spir. 1891, 229, 237, 245, 253, 259, 275, 291).

Zur Fabrikation von Reisstärke bemerkte J. Berger, dass die Wirk- nkeit der Natronlauge beim Einweichen des Reises vor allem eine pro- nlösende sei; dieselbe kommt aber erst voll zur Geltung, wenn man die uge fortgesetzt durchfliessen lässt; dann tritt das Weichwerden in 6 bis Stunden ein (Chem. Z. 1891, 843).

M. Holz machte auf vielfach vorkommende Verfälschungen von Weizen- rke aufmerksam (Apoth. Z. 1892, 42).

Das Princip einer neuen Methode von Baudry zur schnellen und ein- hen Bestimmung des Stärkegehaltes von Kartoffeln und Handelstärke ündet sich darauf, dass Salicylsäure und Benzoësäure Stärke beim Er- rmen völlig löslich machen, dass die so gelöste Stärke das polarisirte cht nach rechts ablenkt und dass bei gleicher Dicke der Flüssigkeitsschicht e Menge der gelösten Stärke in bestimmtem Verhältnis zu dieser Ablen- ng steht (Dist. franç. 1891). Gegen die Anwendung dieser Methode zur ärkebestimmung in Kartoffeln macht Saare verschiedene Bedenken gel- nd (Z. Spir. 1892, 41).

Bei der Bestimmung des Wassergehaltes der Kartoffelstärke muss man ch Saare so lange mit Wasser anrühren, bis alle Knötchen aus der Flüssig- eit verschwunden sind (Z. Spir. 1891, 153).

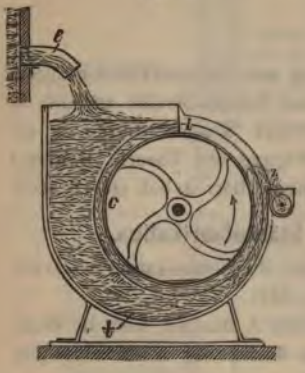
II. Rückstände der Stärkefabrikation.

H. Brackebusch in Berlin setzt der Kartoffelpülpe vor dem Trocknen e flüchtige organische Säure, insbesondere Essigsäure zu. Dieselbe ver- ndert, wie die Mineralsäuren, dass die Pülpe schwarz wird, ohne jedoch, jene, die Stärke und das Zellgewebe erheblich chemisch zu verändern, verflüchtigt sich beim Trocknen fast vollständig wieder (D. P. 56558).

Der Siebapparat von Büttner u. Meyer in Uerdingen a. Rh., Fig. 122, Abscheidung des Wassers aus schlammartigen Massen, als Pülpe, Torf- amm, Schlempe, Maische u. s. w., besteht aus einem Cylindersieb *c*, hes in einem Troge *t* liegt. Die Kanten des Cylinders sind abgedreht

und dichten in den genau ausgebohrten Stirnwänden des Troges *t*. Der Abfluss des durch die Siebfläche ausgetretenen Wassers kann also über die Kante in das Auffangebecken vor sich gehen. In dem Cylinder steht kein Wasser, und ein Abspülen des Schlammes durch solches stehendes Wasser ist nicht möglich. Um auch die obere Fläche des Siebes auszunutzen, ist zur Zurückhaltung des Schlammes die Leiste *l* angebracht, welche mittelst Filzstreifen auf der Siebtrommel dichtet. Der Schlamm fliesst bei *e* in den Trog ein, wird in der Drehrichtung der Trommel mitgenommen, dabei entwässert und bei *s* ununterbrochen entleert. Er reinigt dabei die Siebfläche stetig und allseitig, da er gegen deren Bewegung relativ zurückbleibt (D. P. 61659).

Fig. 122.



Die von der Stärkefabrik Bentschen aufgestellte Einrichtung zur Pülpetrocknung functionirt nach Wever folgendermaassen: die mit etwas Kalkmilch versetzte Pülpe kommt zunächst auf Vorsiebe mit gelochtem Blechmantel, fällt dann auf als Doppelwalzen construirte ähnliche, aber kleinere Walzensiebe und wird hier auf etwa 25 Proc. Trockensubstanz gebracht, während, wie oben, das Wasser in das Innere der Siebe abläuft. Die so vorgetrocknete Pülpe wird in eingemauerten Trommeln mit Rührarmen und Schlagschaufeln gehoben und gesenkt und von einem über sie hingeleiteten heissen Luftstrom getrocknet, indem derselbe die leichteren, trockenen Teile mit fortreisst, während die schwereren, noch nassen, wieder zurückfallen. Die Pülpe verlässt den Apparat mit ca. 4 Proc. Wasser. Märcker hält die trockene Pülpe besonders für Schweinefütterung geeignet und berechnet ihren Wert pro Doppelcentner auf 8·50 *M*. (Z. Spir. 1892, 63).

O. Saare hat in einer grösseren Stärkefabrik mit Schlamm aus den Aussenbassins Versuche über die antiseptische Wirkung der Flusssäure angestellt und gefunden, dass die Wirksamkeit derselben nicht gross genug ist, um bei Zusätzen, wie sie mit den entstehenden Unkosten vereinbar sind, die Bacterien im Stärkeschlamm abzutöten. Bei Verarbeitung von Schlammstärke kommt es in erster Linie darauf an, die Stoffe, welche die Stärkekörner unter sich und mit Faserteilen verkleben, von diesen loszutrennen. Dies bewirkt die Flusssäure in den angewandten Mengen nicht. (Z. Spir. 1892, 50).

Zur Verarbeitung von Schlammstärke soll das sicherste und billigste Scheidungsmittel Schwefelsäure sein, welche vor dem Sieben zu der möglichst verdünnten Flüssigkeit gegeben wird. Zur Entfernung der letzten Säurereste dient klares Kalkwasser. (Z. Spir. 1892, 64).

Nach Reinke muss behufs richtiger Wertbemessung einer Schlamm-

stärke ihr Gehalt an Stärke quantitativ ermittelt werden. Dies geschieht nach folgenden Methoden: 1) 3 g der lufttrockenen Masse werden mit 15 cbcm Salzsäure und 18·5 g Wasser während $2^1/_2$ Stunden invertirt, neutralisirt, auf 250 cbcm aufgefüllt und der gebildete Zucker in 25 cbcm durch Fehling'sche Lösung bestimmt. Durch Benutzung der Kupfertabellen von Allihn und Multiplication der Dextrosezahl mit 0·9 wird die Stärkezahl ermittelt; oder 2) 3 g werden mit 25 cbcm 1 proc. Milchsäure und 30 cbcm Wasser während $2^1/_2$ Std. bei $3^1/_2$ Atm. gelöst, auf 250 cbcm aufgefüllt, 200 cbcm abfiltrirt, mit 15 g HCl $2^1/_2$ Std. invertrirt und weiter wie oben verfahren. 3) Zur Controle werden 5 g mit 200 cbcm Wasser verkleistert, mit 20 cbcm eines kalt bereiteten Malzauszuges (1 : 10) bei 62·5° C. verzuckert und auf 500 cbcm aufgefüllt. Durch Inversion etc. wird die gebildete Zuckermenge berechnet. 200 cbcm des Malzauszuges sind ebenfalls zu invertiren, um die Kupfermenge festzustellen, welche für die angewandten 20 cbcm in Abzug zu bringen sind. Bei Anwendung von reiner Diastase (0·1 g) fällt diese Arbeit fort. Methode 2 ist am sichersten und bequemsten. (Z. Spir. 1891, 153).

Versuche von H. Schreib über die durch Abwässer der Stärke- und Zuckerfabriken und ähnlicher Betriebe in Flussläufen verursachten Algenbildungen haben zu folgenden Schlüssen geführt: 1) Zur Hervorbringung des massenhaften Wachstums der meist als *Beggiatoa* und *Leptomitus* bezeichneten farblosen Wasserpilze sind leicht vergärende, lösliche Kohlehydrate durchaus erforderlich, wahrscheinlich auch Ammoniak. 2) Schwefelwasserstoff bedürfen diese Pilze zu ihrer Entwickelung nicht. 3) Durch die lebenden Pilze wird kein Schwefelwasserstoff abgeschieden; derselbe tritt nur als Zersetzungsproduct der abgestorbenen, faulenden Pilze auf.

B. Stärkezucker und Dextrin.

Medicus und Immerheiser haben die Annahme der Unvergärbarkeit der Dextrine des rohen Kartoffelzuckers als unhaltbar erwiesen; eine völlige Vergärung gelingt, wenn eine genügende Menge kräftiger Presshefe des öfteren erneuert wird und bei einer der Gärung günstigen Temperatur zur Anwendung kommt. (Z. anal. Ch. 1891, 665.) Dagegen sind, wie Fresenius zeigt, dieselben Dextrine gegen Bierhefe widerstandsfähig. (Z. anal. Ch. 1891, 669.)

Zur Umwandlung stärkehaltiger Substanzen in Stärkegummi oder Dextrin werden dieselben nach Berge in Brüssel vollständig trocken in einer Atmosphäre von Schwefligsäureanhydrid unter Druck auf 120 bis 190° C. erhitzt, je nachdem das Stärkegummi nur in heissem oder schon in kaltem Wasser löslich sein soll. Die Höhe des Druckes kann durch Einpumpen von SO^2 oder einem anderen Gas gesteigert werden. Nach der Umwandlung der Stärke in Stärkegummi lässt man die Schwefligsäure aus dem Autoclaven entweichen, um ihn zu entleeren und auf's neue zu benutzen. (D. P. 55868.)

In Stat. speriment. agrar. ital. **19**, 540 wird über eine neue Gärung der Stärke berichtet, welche als Hauptproducte Dextrin und Glucose liefert und zugleich durch das Auftreten eines angenehm obstartigen Geruches charakterisirt ist; dieselbe wird hervorgerufen durch eine Bacterie, welche der Entdecker *Bacillus suaveolus* nennt.

Petit hat untersucht, welchen Einfluss verschiedene Dosen Säure und verschiedene Erhitzungszeiten auf die Eigenschaften der nach dem Payen'schen Verfahren erhaltenen Dextrine ausüben. Er fand, dass 1) bei einer und derselben Dosis Säure sich die Reductionskraft wesentlich vermindert, wenn die Zeit des Erhitzens verlängert wird, und 2) bei derselben Zeit des Erhitzens sich die Reductionskraft vermehrt, wenn die Säuredosis vermehrt wird. Diese Beobachtungen erklären, warum gewisse Handelsdextrine gar keine Reductionskraft zeigen, da die Fabrikanten sehr lange Erhitzungszeiten anwenden. Unterwarf man die Dextrinlösungen der Gärung, so blieb die Reductionskraft constant, nachdem sie etwa $^2/_3$ der ursprünglichen Reductionskraft erreicht hatte. Es findet sich also in diesen Dextrinen eine nicht gärungsfähige reducirende Substanz, welche nach Ansicht des Verf. einen Aldehyd darstellt, der von der Oxydation der Stärke mit Salpetersäure herrührt. Griesmayer hält dieselbe für Isomaltose. (C. r. **114**, 2; Allg. Br. u. H. Z. 1892, 341).

Nach Z. Spir. 1892, 79 ergab eine Untersuchung von drei Proben Stärkezucker und Stärkesyrup beträchtliche Mengen Isomaltose. Da diese nach Lintner im Vergleich zur Maltose nur 84 Proc. Kupfer reducirt, so ergeben sich für die Analyse und die aus derselben herzuleitende Beurteilung des Stärkezuckers neue Gesichtspunkte.

Rossel ersetzt die Weinsäure der Fehling'schen Lösung durch Glycerin: Man löst 34·56 g reines Kupfersulfat in Wasser, setzt 150 g Glycerin und 130 g Aetzkali in Wasser hinzu und füllt auf einen Liter auf. 1 cbcm = 5 mg Traubenzucker. Die Lösung soll sich durch unbegrenzte Haltbarkeit auszeichnen. (Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1891, 442.)

Rich. Jos. Meyer.

Statistik.

1. Ein- u. Ausfuhr im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1891 die		im Jahre 1890 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Dextrin (Stärkegummi); Kleber, auch gekörnt und getrocknet	2 041	60 166	1 289	94 526
„ Kartoffelmehl und Kartoffelstärke .	622	147 643	696	513 919
„ Stärke, mit Ausnahme von Kartoffelmehl und Kartoffelstärke; Kraftmehl; Puder; Arrowroot etc.	5 976	10 999	5 909	8 564

2. Gewinnung von Stärkezucker im Betriebsjahr 1890/91.

Staaten und Verwaltungsbezirke	Zahl der im Betrieb gewesenen Stärkezuckerfabriken	Menge der zu Stärkezucker verarbeiteten Stärke: Selbstfabricirte Stärke, nasse	Selbstfabricirte Stärke, trockene	angekaufte Stärke, nasse	angekaufte Stärke, trockene	Menge des gewonnenen Stärkezuckers: Stärkezucker in fester Form	Darunter krystallisirter Stärkezucker, namentlich in Form von Broden, Platten und dergleichen	Stärkezucker-Syrup	Ausserdem Couleur
		Tonn.	Tonn.	Tonn.	Tonn.	Tonn.	Tonnen	Tonn.	Tonn.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I. Preussen.									
Prov. Brandenburg	12	8 247	592	26 323	7 122	8 877	30	16 413	3 697
„ Posen und Westpreussen	4	5 011	1	6 118	21	—	—	6 442	218
„ Schlesien	4	715	868	1 471	1 357	367	—	2 066	308
„ Sachsen und Hannover	3	[1]) 100	27	601	101	119	—	661	135
Summe I	23	14 073	1 488	34 513	8 601	9 363	30	25 582	4 358
II. Baden, Hessen, Mecklenburg und Braunschweig	4	2 065	—	372	490	1 094	—	902	—
III. Elsass-Lothringen	2	1 386	—	16	811	318	—	1 323	—
Zusammen 1890/91 im Zollgebiet	29	17 524	1 488	34 901	9 902	10 775	30	27 807	4 358
Dagegen 1889/90	30	28 703	2 815	51 220	2 852	17 580	209	34 684	2 748

XXV. Wein.

1. Die Rebe.

Bodenbearbeitung und Düngung. Aus den Rufacher Rebdüngungsversuchen vom Jahre 1890 lassen sich nach M. Barth im Einklang mit den früheren Versuchen[2]) folgende leitende Gesichtspunkte für die Rebdüngung aufstellen: Ein gut gehaltenes Rebstück in elsässer (hoher) Erziehungsart bedarf einer jährlichen Nährstoffzufuhr von 140 kg Stickstoff, 130 kg Kali und 50 kg Phosphorsäure pro Hektar, wovon mindestens ein Drittel in Form von Stallmist gegeben werden muss. Wenn Reben nur mit Stallmist gedüngt werden sollen, so bedarf es für volle Erträge der Anwendung von 0 m. Ctn. jährlich oder von 500 m. Ctn. alle 2 Jahre. Gestatten aber die verfügbaren Stallmistvorräte nur die Anwendung von 400 m. C. pro Hektar alle 4 Jahre, so dass auf jedes Jahr als Rate nur die Nährstoffe aus 100 m. C. entfallen, so müssen daneben Ergänzungsdüngungen stattfinden, und zwar: mit 1000 kg Thomasmehl für 4 Jahre; ferner mit 1600 kg Kainit für je 2 Jahre; (in kalireichen Eruptivgesteinsböden weniger) und

[1]) Ausserdem 200 Tonnen Abfälle von der Stärkefabrikation und 30 Tonnen Abfälle einer Reismühle. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **12**, 268; **13**, 281.

endlich mit 600 kg Chilisalpeter oder 500 kg schwefels. Ammoniak alljährlich. Der Salpeter kann auch durch 1500 kg Schappe oder Blutmehl oder durch 5000 kg Oelkuchendüngemehl — alles für 2 Jahre — oder durch ähnliche organische Stickstoffdünger ersetzt werden. (Weinbau 1891, 165).

C. Lüdecke behandelte die Drainage der Weinberge in Rheinhessen. (Weinbau 1891, 247).

Die Schappe (Seidenabfälle) als Weinbergsdünger, welche von Gebr. Schmid in Basel mit einer Garantie von 12 bis 15 kg reinen Stickstoffs pro ℳ 1 zu 100 kg in den Handel gebracht wird, wird in Weinbau 1891, 271 empfohlen.

Die Resultate der Weinbergsdüngungsversuche von Gerdolle bestätigten die Annahme, dass der Einfluss des Stickstoffs auf das Mostgewicht ein wesentlich verschiedener ist, je nach der Form, unter welcher man ihn giebt. Der Lamet'sche Dünger, in welchem der Stickstoff ausschliesslich in organischer Form enthalten ist, sowie der Zimmer'sche, der nur langsam löslichen Stickstoff enthält, erhöhten die Erntemasse, sowie das Stoffgewicht gleichzeitig nicht unwesentlich, während bei stickstofffreier Düngung, sowie Chilisalpeter der Most weniger reich an Zucker blieb. (Weinbau 1891, 534).

Erziehung. Die Rebenknospe und ihre Entwickelung besprach Müller-Thurgau. (Weinbau 1892, 63). Ueber die Cultur der kriechenden Rebe, R. Herrmann. (Weinbau 1892, 87, 106).

Der Rebstockpfahl von F. Böner in Köln ist aus einem Eisenstab hergestellt, welcher an zwei oder mehreren Stellen schlangenförmig gebogen ist. An diesen Biegungen erfolgt das Aufbinden der Reben, so dass diese nur in einer kleinen Fläche mit dem Stabe in Berührung kommen. D. P. 61384).

Als Wiseller Copulirmethode wird folgendes Verfahren empfohlen: Auf der Unterlage und dem Edelreise wird der einfache Copulirschnitt von ungefähr $2^1/_2$ cbcm Länge ausgeführt, und dann auf der Unterlage hinter dem Marke und auf dem Edelreise vor demselben eine ganz kleine Zunge eingeschnitten. (Weinl. 1891, 314).

Reben-Copulirschere von St. Balkay (D. P. 59158).

Erfahrungen über das Veredeln der Reben, welche bis zum Frühjahr 1891 in der Rebveredlungsstation zu Geisenheim gemacht worden sind, wurden mitgeteilt in: Weinbau 1892, 13. Der Weinbau der höheren Lagen s. Weinl. 1891, 193. Ueber Veredlung des Weinstockes in Weingärten, sowie der Stecklinge, F. Sahut. (Weinl. 1891, 254). Die Anwendung von Gummibändern bei der Grünveredlung wird empfohlen. (Weinl. 1891, 289).

Leydier in Lencieux hat zum Entrinden der Rebenstecklinge eine Art Stahlkamm mit scharfen Spitzen construirt, welche einen ausgeschnittenen Kreisbogen bilden. Zieht man das Ende des Steckholzes über die Kammspitzen, so bekommt dasselbe eine Anzahl entrindeter paralleler Furchen, aus welchen sich dann reichlich Callus und Wurzeln entwickeln. (Weinl. 1891, 183).

H. Schlegel bespricht das Herausnehmen der Wurzelreben in der Reb-

schule (Weinbau 1892, 129). Behandlung junger Weinstöcke (Weinbau 1892, 115). Ueber die Cadillac'sche Standortsveredlung wird in Weinl. 1892, 469 nach Rougier (Progr. agric. et vitic.) berichtet. J. Ballon veröffentlichte Bemerkungen über die Holz- und Grünveredlung auf Grund der in Steiermark gemachten Erfahrungen. (Weinl. 1891, 46, 47).

Nach v. Babo ist der Vegetationsrückgang einzelner Rebenstöcke in veredelten Weingärten stets der Beweis, dass die Wurzelverhältnisse nicht in Ordnung sind. (Weinl. 1891, 352).

Ueber die amerikanischen, widerstandsfähigen Reben in Ungarn berichtete Zaczer. (Weinl. 1891, 410.) Derselbe wies auf die Bedeutung der ungarischen Flugsandgebiete für Rebenanlagen bei der fortschreitenden Verheerung, welche die Reblaus in den dortigen Weingebirgen anrichtet. (Weinl. 1891, 423, 445).

A. Balbain, Verminderung des Frostschadens in den Weinbergen. (Weinbau 1892, 115).

Das „Ringeln" der Reben ist in der Gemarkung Schimsheim in Hessen mit Erfolg gegen das sog. Durchfallen der Trauben angewandt worden. (Weinbau 1891, 317).

Japanische Reben sind im Département l'Orne (Normandie), welches ungünstig für die Rebencultur gelegen ist, vollständig ausgereift. (Rev. horticult. Dec 1891).

Tierische Schädlinge. Aus Verhandlungen Delegirter der deutschen Regierungen in Erfurt, Mai 1891, geht in Bezug auf die Reblaus-Bekämpfung hervor, dass das Extinctivverfahren als das z. Z. geeignetste Mittel anzusehen ist, um das Vordringen der Krankheit zu verhindern. Ein Culturverfahren, auf Grund dessen der Weinbau unter Verzicht auf die Ausrottung des Schädlings fortgesetzt werden könnte, sei bisher nicht bekannt.

Am Rhein wurden vereinzelte neue Reblausherde entdeckt, die Bekämpfung der alten wurde mit Erfolg fortgesetzt. Im Ahrthale zeigten sich einige Weinberge inficirt. (Weinl. 1891, 484.) Die Bekämpfung der Reblaus in Württemberg hat günstige Fortschritte gemacht. (Weinl. 1891, 218.)

In Oesterreich hat sich die Reblaus im Jahre 1890 über 27687 ha verbreitet gegen 26401 ha im Jahre 1889.

In Ungarn machte die Infection wieder erschreckende Fortschritte, in vielen Districten sind die Weinberge vollständig zerstört und man sieht der gänzlichen Ausrottung der alten Gebirgsweinpflanzungen entgegen.

Foex wies auf die eminente Bedeutung des Flugsandterrains für den Weinbau hin, erörterte die Ausdauer der europäischen Reben im Sandboden, die Ursachen des Widerstandes, welchen derselbe der Wirkung der Reblaus entgegensetzt, die Cultur der Weinstöcke im Sandboden und den Wert der so erzielten Weine. (Allg. Weinz.)

Ein bei dem ersten Auftreten der Phylloxera mit Schwefelkohlenstoff behandelter Weingartenbesitz zeigte blühendes Wachstum, während alle an-

deren in der Umgegend befindlichen Weingärten zum grössten Teile vernichtet wurden. (Weinl. 1891, 474.)

David hat durch systematische Schwefelkohlenstoffbehandlung und Kräftigung der Pflanzen durch reichliche Düngung sehr gute Erfolge gegen die Reblaus erzielt. (Oesterr. landw. Wochenbl. 1891, 24.)

In Siebenbürgen ist die Reblaus in verschiedenen Districten aufgetreten.

In Rumänien hat sich die amerikanische Rebe als das sicherste Mittel zur Wiederherstellung der durch die Phylloxera zerstörten Weingärten erwiesen. (Weinl. 1892, 28.)

In Spanien hat die Infection colossale Verbreitung erlangt, ohne dass derselben energisch entgegengearbeitet wurde. In Tarragona wurde die Reblaus durch amerikanische Reben (!) eingeschleppt. (Weinl. 1891, 184.) Die spanische Regierung ist der Reblausconvention vom 3. November 1881 beigetreten. (Weinl. 1891, 304.)

In Italien hat die Reblaus im letzten Jahre relativ geringe Fortschritte gemacht.

Aus den Weinbaudistricten am Cap der guten Hoffnung wurde eine enorme Ausbreitung der Reblaus gemeldet. (Weinbau 1891, 163.)

Nach Cazeneuve wird in Frankreich vielfach eine Mischung von Vaseline und Schwefelkohlenstoff gegen die Reblaus angewandt, wodurch die Verdunstung des Schwefelkohlenstoffes verzögert werden soll. (Weinl. 1891, 246).

J. Robitschek macht darauf aufmerksam, dass die klimatischen Verhältnisse, namentlich ein mehr oder weniger strenger Winter, tiefere Temperaturen im Frühling, wie auch die örtliche Lage des Weinbergs einen wesentlichen Einfluss auf die Entwicklung der Reblaus ausüben. Das Ausschlüpfen der jungen Reblaus aus dem Winterei wurde in einem Falle schon am 20. März beobachtet. (Weinl. 1891, 160.)

In tunesischen Weingärten richteten die Heuschrecken furchtbare Verwüstungen an. (Weinl. 1891, 270.)

Der Rebenstecher (*Rhynchites*), ein stahlgrauer oder grüner langer Rüsselkäfer ist im Weingebiete Oedenburgs aufgetreten. Weinl. 1891, 292.)

Der Springwurmwickler (*Tortrix Pilleriana*) hat in Ruszt (Neusiedlersee) grossen Schaden angerichtet. (Weinl. 1891, 318.)

Ein neuer Rebenfeind ist in Südfrankreich in der Gegend von Perpignau entdeckt worden: die Larve des *Cebrio Fabricii*.

Der *Rhizococcus falcifer*, ein kleines, weisses Insect, ist in den Weingärten in Algier aufgetreten. Derselbe lebt auf der Wurzel der Rebe, verursacht dort durch Stiche Anschwellungen und bewirkt schliesslich das Absterben derselben unter denselben Erscheinungen, wie bei der Reblauskrankheit. (Weinl. 1891, 486).

Ueber die Mittel zur Bekämpfung des Traubenwurms wurde in Weinbau 1891, 241, berichtet.

Pflanzliche Schädlinge. Die zuerst in Amerika aufgetretene Black-rot-Krankheit (Schwarzfäule) der Reben findet in Weinl. 1891, 206 eingehende

Besprechung. Dieselbe tritt im südlichen Frankreich seit 1885 jährlich Mitte Juli auf und übt, besonders bei frühwarmer Witterung, den verderblichsten Einfluss. Sie ergreift sämtliche Theile der Reben und kommt auf allen Traubensorten fort. Die Landes-Phylloxeracommission in Ungarn hat deshalb, um der Gefahr einer Einschleppung vorzubeugen, die Einfuhr amerikanischer Reben nach Ungarn auf ein Jahr sistirt. Auch in Toskana ist der Black-rot aufgetreten. Ueber den Ursprung, die Entwicklung und die Bekämpfung dieser Krankheit berichtete Rathay (Weinl. 1891, 26, 301, 397, 423, 434, 457, 481, 505).

Lescovac empfahl, die Rebblätter gegen *Peronospora* sofort nach der Blüte auf der unteren rauhen Seite mit der Kupfer-Kalklösung zu bespritzen, damit dieselbe durch den Regen nicht abgewaschen werden kann (Weinl. 1891, 496). Nach R. Goethe in Geisenheim ist das wirksamste Mittel das Pulver „Chef de bien" oder „Sulfostéatique cuprique" (Kupfervitriol-Speckstein), welches sich durch einen hohen Grad von Feinheit auszeichnet. Dasselbe ist in nicht zu grossen Mengen anzuwenden und zwar nur bei trockenem Wetter. Die Arbeiter müssen dabei durch Respiratoren und Brillen geschützt werden. Ausserdem wurden mit befriedigendem Erfolge angewandt: Schwefelpulver mit 5 Proc. pulverisirtem Kupfersulfat vermischt, David's Pulver (30 kg Kalk und 8 kg Kupfersulfat aufgelöst, getrocknet und pulverisirt) und „Poudre Coignet".

Nach Weinbau 1891, 287 sind Würzlinge der Peronospora am leichtesten ausgesetzt; dieselben müssen deshalb am frühesten und öfter als Rebstöcke, etwa alle Monat, gespritzt werden.

Ueber Zeit und Art der Anwendung der Kupfermischung gegen Peronospora giebt v. Babo praktische Winke (Weinl. 1891, 265).

Eine neue Vorrichtung zum Verstäuben von pulverförmigen Mitteln bei Rebkrankheiten von Gebr. Ottavi in Casale (Weinbau 1891, 163).

Selbstthätige Peronosporaspritze von Nehren (Weinbau 1891, 194).

Nach Nessler ist die nasse Kupfer-Kalkmischung zuverlässiger als die pulverförmigen Mittel und weniger lästig für die Arbeiter (Weinbau 1891, 304).

Gegen die Anthraknose wird in Frankreich entweder eine Lösung von 10 proc. Schwefelsäure oder eine solche von Eisen- und Kupfervitriol, oder ein Gemisch dieser Lösungen mit Kalkbrei, endlich Eisenvitriollösung mit etwas Schwefelsäure versetzt, angewandt. Mit diesen Flüssigkeiten wird das gesamte Rebenholz im Frühjahr bestrichen (Weinl. 1891, 210).

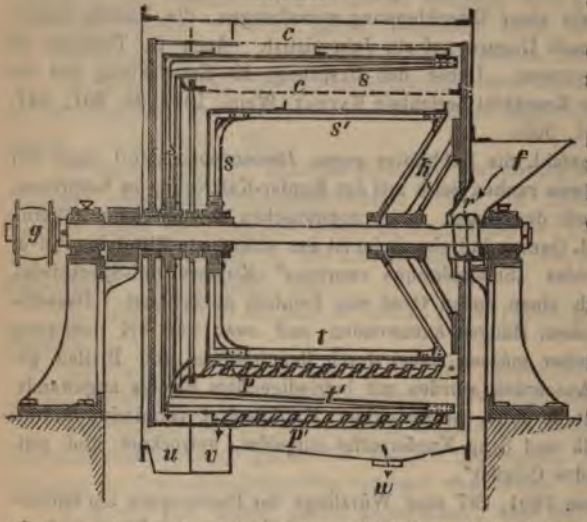
P. Viala und G. Boyer beschrieben unter dem Namen: „*Anerobasidium vitis*" einen neuen Traubenpilz, welcher in den Weingärten der Bourgogne aufgetreten ist (Monit. vinic. Jun. 1891).

2. Most.

J. Bremm in Neef hat eine Schalträder-Anordnung für Schrauben-Kelterpressen construirt (D. P. 59792).

Centrifugal-Sortirmaschine für Weintrauben, Most etc. von H. Jüngling in Neustadt a. H. (Fig. 123.) Das bei *f* eingefüllte zu sortirende Gemenge wird durch Schnecke *r* in das Innere des inneren Siebes *c* geschoben und im Herabfallen von den Armkreuzarmen *k* gegen die Siebwandungen geschleudert. Infolge der schnellen Rotation der Siebe *c* wird der freigewordene Saft durch sämtliche Siebe hindurchgeschleudert und läuft bei *w* ab, während die festen Teile je nach den Lochweiten der einzelnen Siebe durch dieselben hindurchgehen und sortirt werden. Diejenigen Teile der in die Sortirmaschine gegebenen Masse, welche beim Umlauf von den Siebcylindern mitgenommen werden, werden durch den Anprall an die feststehenden Schläger ss^1 und tt^1 zerschellt und durch die in Schraubenganglinie versetzten Wendeschaufeln *p* allmälig nach dem Auswurfsende *uv* hingeschoben. (D. P. 56977.)

Fig. 123.



G. Castanos und G. López de Lara haben einen Extractionsapparat zur Saftgewinnung construirt. (D. P. 60404.)

Einen Apparat zum Erwärmen von Flüssigkeiten, insbesondere von Most, construirte J. Aufrecht in Stuttgart. (D. P. 61562.)

Mostuntersuchungen teilte Schäfer mit; nach seinen Beobachtungen äussert sich die Wirkung der Bekämpfung der Peronospora auch in einer wesentlichen Verbesserung des Mostes (Weinbau 1891, 485).

121 Analysen 1890er Moste aus Rheinhessen ergaben:

	Säure:	Mostgewicht:
Maxima	15·2 ‰	82 Grad Oechsle.
Minima	6·3 ‰	49 „ „

75 Proc. der untersuchten Moste enthielten 7—11 ‰ Säure; 82 Proc. hatten 55—75 Grad Oechsle.

79 Moste von 1890 aus Rhein- und Maingau:

	Maxima:	Minima:	Mittel
Grad Oechsle	102·00	54·00	63·92
Zucker Proc.	20·89	10·54	15·12
Säure ‰ . . .	12·85	5·77	8·58

100 Moste aus den hauptsächlichsten Weinbaugegenden der Rheinpfalz:

	Gr. Oechsle	Säure ‰		Gr. Oechsle	Säure ‰
Maxima . . .	84·3	12·48	Maxima . . .	105·2	9·10
Minima . .	49·9	5·30	Minima . . .	75·8	3·74
Maxima . . .	87·6	8·5	Maxima . . .	89·2	10·72
Minima . . .	61·2	4·95	Minima . . .	74·0	4·30

(Weinb. 1891, 501.)

Untersuchungen von württembergischen Mosten veröffentlicht „Die Weinbauschule in Weinsberg" im Landwirthschaftl. Wochbl. f. Württemb. Weinbau 1892, 2.

3. Wein.

Weinbereitung und Weinbehandlung. E. Kramer hat einen bei der Vergärung des Mostes mitwirkenden rotgefärbten Sprosspilz, der zur Klasse der Rosahefen gehört, gezüchtet. Derselbe vergärt Dextroselösungen unter Auftreten eines angenehmen, mostartigen Geruches. (Oesterr. landw. CBl., 1891, 707.)

N. Passerini behandelte die Gärung des Mostes in geschlossenen und in offenen Gefässen. (Bull. de Agricolt. **16,** 180.)

Ravizza hält 25° C. für die günstigste Temperatur zur vollkommenen Gärung eines Mostes, welcher mehr als 200 g Zucker im Centner enthält. (Le Staz. speriment. Ital. **19,** 142.)

Martinaud und Rietsch berichteten über die auf den Trauben vorkommenden Fermente; in vorherrschender Menge findet sich *S. apiculatus*, daneben auf einigen Sorten *S. ellipsoideus* und *Mycoderma*. Die Prüfung des Mostes verschiedener Traubensorten lässt darauf schliessen, dass die spontane Gärung desselben zuerst durch *S. apiculatus* bedingt wird, welcher auch im späteren Verlaufe der Gärung neben immer stärker auftretendem *S. ellipsoideus* constatirt wurde. Die Fermente der Essigsäure und *Mycoderma* finden sich noch im vergorenen Wein und mögen dort häufig die Ursache von Krankheiten sein, welche man einer Infection aus der Luft zuzuschreiben geneigt ist. (Distill. franç. 1891, 8, 182.)

Zur Frage der Uebertragung specifischer Eigenschaften eines Weines vermittelst reiner Hefe[1]) führte Rommier den eigentümlichen Fall an, dass Dordogner Trauben, in einen in St. Emilion soeben benutzten Bottich gebracht, einen Wein lieferten, der dasselbe Bouquet und die anderen hervorragenden Eigenschaften des Weines von St. Emilion besass. (Monit. vinic. 1891.) Einem faden Weine könne man durch entsprechendes Wechseln der zur Vergärung dienenden Hefeart das Bouquet feinerer Weine erteilen. (C. r. 1891, 113, 386.)

Martinaud und Rietsch haben Versuche in derselben Richtung im grösseren Maassstabe angestellt; danach genügt es, der Maische, eine kleine Portion fremder Hefe zuzusetzen, um dem Weine ihre charakteristischen

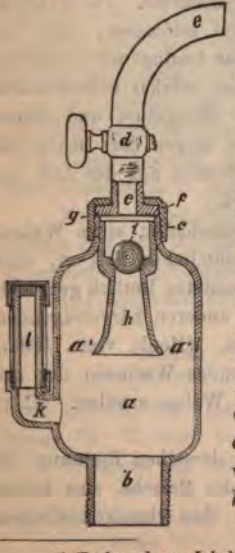
[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13,** 289.

Eigenschaften mitzuteilen und den Verlauf der Gärung, sowie Bouquet und Färbung günstig zu beeinflussen.

Auch Desmoulins sprach sich dahin aus, dass gewöhnliche Trauben durch Zusatz fremder Hefe einen besseren Wein lieferten. (Monit. vinic. 1891, April). Dagegen lautete das Gutachten einer von der „Société d'agric. du Var" ernannten Commission über von Martinaud und Rietsch eingesandte Weinproben nicht günstig. (Monit. vinic. 1891, April.)

Müller-Thurgau[1]) hat Versuche über die Beeinträchtigung der Hefevermehrung und der Gärung durch Schimmelpilze, insbesondere durch Penicillium, und deren Bekämpfung durch cultivirte, reine Weinhefe angestellt, welche der Maische sofort nach dem Zerstampfen der Trauben zugesetzt wurde. Zu diesem Zwecke wurde eine Weinhefe von Steinberger Abkunft nach dem Koch'schen Plattenculturverfahren gezüchtet. Dieselbe hat sich zur Einleitung einer energischen Gärung und zur Unterdrückung der schädlichen Pilze ausserordentlich bewährt. Die Behauptung von Rommier, Martinaud und Rietsch u. a., dass man geringen Weinen durch Zusatz von edler Hefe das Bouquet edler Weine erteilen könne, weist Verf. dagegen entschieden zurück. Die Gärungskohlensäure ist während der Hauptgärung ohne Einfluss, dagegen ist sie in den vergorenen Weinen im Stande, die Neubildung der Hefe zu beeinträchtigen und verschiedene Krankheitspilze zu conserviren. Die zuerst von Kulisch bei Apfelweinen beobachtete Säureabnahme bei der Gärung und weiteren Behandlung, welche durch *Sacch. ellipsoideus* veranlasst wird, konnte auch bei Traubenweinen constatirt werden. (Weinbau 1891, 399, 421.)

Fig. 124.



H. Schlegel hat mit der Steinberger Hefe von Müller-Thurgau gute Erfolge erzielt. (Weinbau 1891, 441.)

Der Gärspund von V. Schenk in Worms besteht aus einem cylindrischen Gehäuse *a*, welches zweiteilig und bei a^1 zusammenschraubbar ist. Dasselbe besitzt unten und oben je einen Rohransatz *b* und *c* mit Schraubengewinde. Mit dem ersteren wird der Apparat auf das Fass aufgesetzt und in das Spundloch eingeschraubt. Auf den oberen Ansatz *c* wird die mit Hahn *d* versehene Ausgangsröhre *e* mittelst der Scheibe *f* aufgesetzt und durch eine Schraubenmuffe *g* befestigt. Innerhalb des Gehäuses *a* befindet sich der Trichter *h*, welcher oben ein Ausflussventil *i* besitzt und in den Gehäusehals *c* eingeschraubt ist. Ausserhalb desselben zweigt von dem unteren Teil des Gehäuses *a* ein Knierohr *k* ab, auf welches ein Standglas *l* oder an seiner Stelle ein Thermometer aufgeschraubt werden kann.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 289.

Jedes Weinfass wird mit einem solchen Apparat versehen und die Ausgangsröhre *e* eines jeden Apparates vermittelst eines Gummischlauches mit einem Rohrsystem verbunden. (D. P. 60370.)

C. Reitlechner macht darauf aufmerksam, dass zur vollständigen Vergärung von Jungweinen, die noch Zucker enthalten, eine durch ein paar Wochen andauernde Temperatur von 12 bis 20° R. unerlässlich sei; für diesen Zweck wird Warmwasserheizung des Gärlocales empfohlen. (Weinbau 1891, 151.)

Die Kellerbehandlung der Weine, Säuberung der Bütten, Kelter u. s. w. besprach Barth-Rufach. (Weinbau 1891, 449.)

H. W. Dahlen berichtete über das Lagern von Weinen, besonders Rotweinen in künstlich erwärmten Räumen. (Weinbau 1891, 429.) Müller-Thurgau erörtert den richtigen Zeitpunkt des Ablassens der Weine. (Weinbau 1892, 113.)

Ein Glockenfilter für Wein u. dgl. construirte H. Lieberich in Winzingen. (D. P. 61994.)

Das Verfahren zur Herstellung von Schaumwein von F. König in Turin besteht darin, dass man den Wein während der letzten Gärung durch Filtrirmaterial, welches innerhalb des Gärgefässes selbst oder in einem damit verbundenen Behälter angeordnet ist, in den unteren Theil eines Abfüllgefässes strömen lässt, dessen oberer Theil zur Druckausgleichung mit dem oberen Teil des Gärgefässes verbunden ist. (D. P. 56999).

F. Mengarini vermindert den Säuregehalt des Weines durch den elektrischen Strom. Der hierzu dienende Apparat besteht aus einem cylindrischen Gefäss von 1 hl Inhalt aus glasirtem Thon, auf dessen Boden sich eine Kohlenscheibe befindet, welche mit dem negativen Pole vermittelst eines Kohlenstabes in Verbindung steht, der in einem Paraffin enthaltenden Glasrohr eingeschlossen ist. In dem Halse des Gefässes gleitet ein Thoncylinder, dessen unteres Ende durch Pergament geschlossen ist, auf dem eine mit dem positiven Pole verbundene Kohlenplatte liegt. Der Wein wird in das grössere Gefäss gegossen, der Cylinder enthält Alkohol und Wasser. (Electrician. 1891, 26, 133; Rep. Chem. Z. 1891, 212.) Die Beschreibung einer mit elektrischen Vorrichtungen ausgestatteten Kellerei findet sich in Weinbau 1891, 229.

Bendel, Hahn und Löwe empfehlen, Wein u. dgl. zur Tötung der darin enthaltenen Lebewesen in continuirlichem Strom durch ein elektrisches oder magnetisches Feld zu leiten. (D. P. 58157.)

Nach Villon verbessern sich ozonhaltige Weine in hervorragender Weise. (La lum. électr. 1891, Oct.)

Nach Wochenschr. f. Br. 1891, 706 erscheint die Anwendung des elektrischen Stromes zur Verbesserung von Wein nach den bisherigen Erfahrungen bedenklich. Wasserstoffsuperoxyd ist für denselben Zweck, sowie zur Desinfection im Kellerwesen unbrauchbar.

Das Schönen der Weine wird besprochen in Weinbau 1891, 272, 278.

J. Castelay und S. Bruère schlugen vor, als Ersatz des Gypsens 0·1 bis 0·3 kg Zuckerkalk pro hl Most zuzusetzen. (Bull. de Rouen 18, 379.)

Um Wein mit Schimmel- oder Holzgeschmack zu heilen, soll man nach der Settimana vinicola denselben in einem gesunden Fass mit je 2 l frischer Milch pro hl versetzen, mit einem Holzstab umrühren und 8 Tage absetzen lassen.

Der sehr stark gefärbte dalmatinische Jacquezwein wird als Verschnittwein für rote Tischweine empfohlen. (Weinl. 1891, 529.)

Nessler stellt für die Verwendung von Verschnittweinen folgende Grundsätze auf: 1) Zu saure Weine eignen sich nicht, mit südländischen Weinen verbessert zu werden. 2) Es sollen nur gute, reinschmeckende Weine verwendet werden. 3) Essigsäurereiche Weine sind auszuschliessen. 4) Zuckerhaltige Weine sind zum Verschneiden fertiger Weine ungeeignet; beim ersten Ablassen können sie verwendet werden. 5) Durch das Verschneiden gärender Weine oder solcher mit Hefe mit Rotweinen verliert man viel Farbe. 6) Trübe Weine müssen vor der Benutzung geklärt werden. 7) Vor dem Verschneiden im grossen mache man einen Versuch im kleinen, indem man die Mischung in zwei Teile teilt, dem einen etwas Presshefe zusetzt, den andern öfter mit Luft schüttelt, beide einige Tage bei 15-20° C. stehen lässt, den Geschmack prüft und beobachtet, ob der erstere gärt und letzterer ohnedies trüb wird. Ist eines davon der Fall, so kann die Mischung nur bei Beobachtung der angegebenen Vorsichtsmaassregeln im grossen vorgenommen werden. (Weinbau 1892, 85.)

Bei dem Verfahren zum Austreiben des auf dem Kork gesammelten Hefeabsatzes aus Schaumweinflaschen von A. Walfard in Reims werden die Flaschen mit dem Hals nach unten in eine nicht gefrierende Flüssigkeit, z. B. Alkohol, welche mittelst Kältemaschine oder Kältemischung auf etwa — 15 bis — 20° abgekühlt gehalten wird, so tief eingetaucht, dass die Kälteflüssigkeit etwa 1 bis 2 cm über dem Halswulst steht. Nach einigen Minuten gefriert der im eingetauchten Halsteil befindliche Wein unter Bildung eines kleinen, etwa 1 cm dicken Eispfropfens, der zwischen sich und dem Kork den Hefeabsatz einschliesst. Dann richtet man die Flasche mit dem Hals nach oben und löst die Ueberschnürung. Der Kork hat sich unter Einwirkung der Kälte so stark zusammengezogen, dass der in der Elasche herrschende Gasdruck genügt, um den Eispropfen mit dem Hefeabsatz aus dem Flaschenhals zu treiben. (D. P. 60351.)

Neue Mittheilungen über den „Vinophor“[1]) (Weinbau 1891, 286, 345.

Sykora in Prag, Apparat zum Schwefeln von Fässern (D. P. 61333).

Weinbestandteile. Quantitative Untersuchungen über die in Natur- und Kunstweinen enthaltenen Hefen und Bacterien veröffentlichten Schaffer und v. Freudenreich (Rep. Chem. Z. 1892, 14). C. Forti giebt eine Charakteristik von in Reinculturen gezüchteten Heferassen verschiedener italienischer Weine (Staz. sperim. agr. ital. 21. nach Z. f. ges. Brauw. 1891, 54).

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 290.

Versuche von Schaffer über den Einfluss des Kahmpilzes auf die Zusammensetzung des Weines, haben während einer Versuchsdauer von 83 Tagen zu folgenden Ergebnissen geführt: Der Alkoholgehalt wurde um 1·1 bezw. 1·6 Vol. Proc. vermindert, der Extractgehalt pro l um 1·73—3·2 g, die Gesamtacidität sank bis 1·2 g pro l, selbst die flüchtigen Säuren erlitten eine wesentliche Verminderung, sofern nicht neben dem Kahmpilze auch das Essigsäureferment auftrat (Monatsschr. f. Obst u. Weinb. 1891, 7).

M. Barth erörterte die Beziehungen zwischen der Qualität des Traubensaftes und der chemischen Zusammensetzung von Rebholz und Rebtrieben. Das Schnittholz der edleren Sorten (Riesling, Burgunder) ist reicher an Kali und viel reicher an Phosphorsäure, als das der geringeren. (Elbing-, Gutedel-, Orthieberreben.) Noch viel schärfer tritt diese Gesetzmässigkeit in der Zusammensetzung der Gipfeltriebe hervor. Ausserdem zeigt überall die bessere Qualität den niedrigeren, die geringere den höheren Stickstoffgehalt in den Gipfeltrieben. Der Kaligehalt der grünen Vegetationsorgane steigt in directem Verhältnis mit der Zuckerbildung, was auf eine wichtige Rolle des Kalis für den Transport der in den Blättern gebildeten und dann verzuckerten Stärke, in die Ablagerungsspeicher schliessen lässt. Dazu kommt die säurebindende Function des Kalis, dessen Quantität in guten Weinen zur Neutralisation der Weinsäure hinreicht, während in geringen Sorten freie Weinsäure in Lösung bleibt. (Weinbau 1891, 132.)

23 Untersuchungen 1890er Weine aus Rheinhessen ergaben:

	Sp. Gew. 15° C.	Alkohol	Extract	Freie Säure	Glycerin	Mineralst.	Phosphors.
Minima	1·002	10·08	2·562	0·928	0·776	0·283	0·0458
Maxima	0·9939	4·12	1·662	0·444	0·338	0.133	0·0205

34 Weine aus Rhein- und Maingau von 1889:

	Sp. Gew. 15° C.	Alkohol	Extract	Freie Säure	Glycerin	Mineralst.	Schwefels. SO^3	Schwefl. S.
Maxima	0·9987	10·90	3·20	0·83	1·15	0·33	0·0198	0·0118
Minima	0·9948	7·82	2·41	0·50	0·72	0·15	0·0013	0·0041
Mittel	0·9962	8·57	2·70	0·59	0·88	0·21	0·0104	0·0060

Verhältnis von Alkohol zu Glycerin: Maxim.: 100 : 12·1; Minim.: 100 : 7·797; Mittel: 100 : 10·05. (Veröffentl. der Commiss. f. Weinstat. Weinbau 1891, 501).

E. Niederhäuser hält die auf der Versammlung der Nahrungsmittel-Chemiker in Wien für concentrirte Süssweine und Ausbruchweine festgestellte untere Grenze von 60 mg P^2O^5 in 100 cbcm für zu hoch, da ausgezeichnete ungarische und italienische Süssweine einen geringeren Gehalt zeigen. (Weinbau 1891, 525.) P. Kulisch analysirte 11 italienische Weine. (Weinbau 1892, 101.) Bertschinger untersuchte Jahrgänge von 1887 bis 1890 von Bordeauxweinen. (Schweiz. Wochenschr. für Pharm. 1891, 44.) Auf Grund von 2269 Analysen von portugiesischen Weinen, mit welchen die Ausstellungen von Lissabon (1884), Berlin (1888) und Paris (1889) beschickt worden waren, giebt Vogel den Extractgehalt nach Abzug der freien Säuren im Mittel zu 1·95 Proc. bei Rotweinen, 1·78 Proc. bei Weissweinen,

die Gesamtsäuren zu durchschnittlich 0·69 Proc. an. Auffallend ist der hohe Gehalt an flüchtigen Säuren, welcher bei Rotweinen 0·153, bei Weissweinen 0·128 betrug. Der Alkoholgehalt schwankte zwischen 7 und 15 Proc., Weinstein im Maximum: 0·29 Proc., Verhältnis von Alkohol zu Glycerin: 100 : 7·98, Gesamtasche 0·12 bis 0·36 Proc.; der geringe Sulfatgehalt bestätigt, dass das Gipsen der Weine in Portugal nicht üblich ist. Der Phosphorsäuregehalt variirt zwischen 0·01 und 0·08; der maximale Zuckergehalt betrug, abgesehen von ausgesprochenen Süssweinen, 0·8 Proc.; der Gerbstoffgehalt ist allgemein sehr hoch, im Maximum 0·39 Proc.

Statistisches: Nach dem Maiheft 1891 des deutschen Handelsarchivs betrug Spaniens Weinernte im Jahre 1890 im Ganzen 33 672 336 hl; d. h. pro Hektar ca. 17 hl. Die Gesamtausfuhr bezifferte sich auf 9 477 078 hl; davon bestehen 97 Proc. aus gewöhnlichen Weinen, für welche Frankreich das Hauptabsatzgebiet bildet.

Nach der Distill. franç. belief sich im Jahre 1891 die Weinernte Frankreichs auf 30 139 555 hl bei einer Anbaufläche von 1 763 375 ha gegen 27 416 327 hl im Jahre 1890.

Frankreichs Weinimport betrug 1891: 12 233 178 hl im Werte von 401 154 000 fr. gegen 10 815 314 hl im Jahre 1890 im Werte von 349 846 000 fr. Der Weinexport betrug 1891: 248 093 000 hl, 1890: 268 841 000 hl.

Nach einer Veröffentlichung der Handelskammer zu Reims wurden 1890/91 innerhalb Frankreichs 4 077 083 Flaschen franz. Champagners versandt, nach dem Auslande: 2 169 911 Flaschen. (Weinl. 1891, 393).

Zum Zuckern des Weines wurden in Frankreich, wo ein ermässigter Steuersatz für diesen Zweck existirt, in den ersten 10 Monaten des Jahres 1890: 329 316 Ctr. Zucker verwandt. (Chem. Z. 1891, 128).

Nach der officiellen Statistik betrug Italiens Weinernte im Jahre 1891 = 34 970 100 hl gegen 29 456 800 im Jahre 1890.

Der Weinbau der Erde betrug im Jahre 1890:

	ha	hl
Frankreich	1 900 000	30 Millionen
Algier	120 000	2·5 „
Italien	1 800 000	28 „
Spanien	1 750 000	25 „
Oesterr.-Ungarn	600 000	10 „
Rumänien	150 000	5 „
Deutschland	100 000	4·5 „
Portugal	200 000	4 „
Türkei u. Cypern . . .	100 000	3·5 „
Russland	150 000	1·5 „
Griechenland	75 000	1·5 „
Vereinigte Staaten . . .	45 000	1·5 „
Chili u. La Plata . . .	30 000	1 „

(Allg. Weinz. 1890, 313.)

Bestimmungsmethoden. Grundsätze für die chemische Untersuchung

und Begutachtung der Weine wurden auf dem land- und forstwissenschaftlichen Congress in Wien auf Grund der Referate von W. Fresenius und B. Haas aufgestellt. (Z. anal. Ch. 1891, 499). Auch der Verein der schweizerischen analytischen Chemiker hat auf seiner Jahresversammlung in Luzern nach dem Referat von Schaffer Normen für die Analyse und Beurteilung der Weine aufgestellt. (Chem. Z. 1891, 1445.)

Nach Vogel ist Feigenwein nach Geschmack und Zusammensetzung von gewöhnlichem Rotwein kaum zu unterscheiden. Die Methode von Carles: (C. r. 1891, 15), den Wein zur Syrupsconsistenz einzudampfen und auf eine ev. Abscheidung der für Feigenwein charakteristischen Mannitkrystalle zu prüfen, ist unzuverlässig. (Z. angew. Ch. 1891, 641.)

Bornträger teilte mit, dass die Entfärbung sehr tief gefärbter, südlicher Weine vor der Zuckerbestimmung durch Polarisation oder nach Fehling-Soxhlet leichter gelingt, wenn man vor der Fällung mit Bleiessig die Säure abstumpft und den Wein durch Eindampfen entgeistet. (Z. angew. Ch. 1891, 340, 599). Vogel empfiehlt die Entfärbung stark gefärbter, nicht süsser Rotweine mit Tierkohle. (Z. angew. Ch. 1891, 44, 449).

Zur Extraction der Farbstoffe in Naturweinen wird nach Hugounenq der mit Ammoniak neutralisirte Wein mit dem Roos'schen Reagens versetzt; der entstehende Niederschlag wird in Weingeist suspendirt, verd. Schwefels. zugegeben und das Bleisulfat abfiltrirt. Nach dem Verdünnen des Filtrates mit dem zwanzigfachen Volum Wasser schlägt sich der Farbstoff sofort nieder. (Journ. Pharm. Chim. 1891 [5] 12, 51; Rep. Chem. Z. 1891, 215).

Ferreira da Silva betonte die Unzuverlässigkeit der Quecksilberoxydmethode zur Entfärbung der Weine. (Rev. intern. fals. denr. alim. 1891, 4, 188; Rep. chem. Z. 1891, 229.)

Nach Nicolle liefert die Bestimmung des Gerbstoffs im Wein durch ammoniakalisches Bleiacetotartrat bei Gegenwart von Phosphaten sehr ungenaue Resultate. (Journ. Pharm. Chim. [5] 1891, 24, 150.)

J. A. Müller bestimmt die Kohlensäure des Weines durch Abzug der nach dem Evacuiren desselben zu ermittelnden Acidität von dem Gesamtsäuregehalt. (Ann. Chim. Phys. 1891, [6] 25, 118.)

Ueber die Bestimmung des Glycerins im Weine nach der v. Törring-schen Methode. (Staz. sperim. agric. ital. 1891, 140; Chem. CBl. 1892, 185.)

Quantin hat ein Verfahren ausgearbeitet, um zur Entgypsung verwandte Baryumsalze (Chlorid, Nitrat, Carbonat, Tartrat, Acetat, Phosphat) mit Sicherheit nachweisen zu können. (C. r. 1891, 369.)

A. Balli hat das Kämmer'sche Verfahren der Bitartratanalyse für Weinhefe, welches verschiedene Fehlerquellen enthält, verbessert. (Chem. Z. 1891, 989.)

Zur schnellen Bestimmung des Chlornatriums in Weinen versetzt man nach Gondoin 10 cbcm mit 4 cbcm einer Silbernitratlösung, welche 0·01 g Cl füllen, entsprechend 1 g NaCl pro 1 Liter Wein. Man rührt

schnell um und prüft, ob ein Tropfen auf mit Kaliumchromat imprägnirtem Papier die rote Silberchromatfärbung erzeugt (J. Pharm. Chim. 1891 [5] 8).

Sochaczewski hat beobachtet, dass sich in gezuckerten Weissweinen nach Zusatz von Natriumbicarbonat nach einiger Zeit ein voluminöser Niederschlag absetzt. (L'union pharm. 1891, 32, 209.)

Medicus und Immerheiser zeigten, dass die vollständige Vergärbarkeit eines Weines kein Kriterium für die Abwesenheit von Dextrinen sei,[1]) da die sog. unvergärbaren Bestandteile des Kartoffelzuckers durch Presshefe unter günstigen Bedingungen vollständig vergärbar sind (Z. anal. Ch. 1891, 665), während sie, wie Fresenius constatirte, durch Bierhefe nicht vergärbar sind. Durch die Einwirkung des Kahmpilzes können dieselben vollständig zerstört werden und somit aus dem Weine verschwinden. (Z. anal. Ch. 1891, 669.)

Ein Ebullioskop mit verschiebbarer Scala, auf welcher direct der Gehalt in Alkohol-Volumprocenten bei 15° abgelesen werden kann, hat Kappeller erfunden. (Weinl. 1891, 242.) Rich. Jos. Meyer.

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1891 die		im Jahre 1890 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Wein und Most in Fässern . . .	697 114	117 396	708 019	125 357
„ Schaumwein (auch Cider-Schaumwein)	22 718	17 664	21 331	15 775
„ Cider, mit Ausnahme von Schaumwein, sowie künstlich bereitete Getränke zum Tafelgenuss, anderweitig nicht inbegriffen in Flaschen	14	1 138	35	258
„ Wein mit Ausnahme von Schaumwein und Cider in Flaschen	8 913	56 512	7 79	52 409

XXVI. Bier.

1. Rohmaterialien und Allgemeines.

Das Piefke'sche Sandfilter arbeitet nicht keimdicht, wenn es auch unter geeigneten Bedingungen die Zahl der im Wasser enthaltenen Mikroorganismen ausserordentlich vermindert. (Z. f. ges. Brauw. 1891, 291, 311.) Nach dem Clark'schen Verfahren mit Aetzkalk auf 18° enthärtetes Wasser entsprach nach Th. Langer allen Anforderungen eines guten Brauwassers. Ein stark sodahaltiges Wasser wurde durch Zusatz von Gips unschädlich gemacht. Ein starker Härtegrad sowie die Gegenwart von Soda sollen die Farbe der Würze und des Bieres beeinflussen. (Allg. Z. Bierbr. u. Malzfb.)

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 294.

Repert. Chem. Z. 1892, 60.) Dagegen bemerkt Windisch, dass bei Mengen von Soda bis 15 g im hl die Farbe des Bieres nicht leide. (Wochenschr. f. Br. 1892, 297.)

Die Société générale de Maltose will die Braugerste durch Behandlung des Ackerbodens mit löslichen Fluorverbindungen verbessern; letztere werden als Pulver mit Staubmist vermengt oder in Wasser gelöst gleichmässig dem Boden zugesetzt. Getreide soll aus einem fluorgedüngten Boden 0·002 Proc. seines Gewichts Fluorsatz aufnehmen, wodurch das Keimen gefördert und das Sauerwerden der Maischen verhütet werden soll (D. P. 59008).

C. Kraus bespricht die Auswahl und Anwendung von Kunstdüngern für den Hopfenbau. (Allg. Br. u. H. Ztg. 1891, 1951.) Derselbe berichtet über den Einfluss der Stickstoffdüngung auf die Structur und den Stickstoffgehalt der Gerstenkörner (Z. f. ges. Brauw. 1892, 105.)

Die Lebensweise und die Vertilgungsmittel des Kornwurmes bespricht F. Will (Allg. Br. u. H. Ztg. 1891, 1498.)

Versuche mit Kalk-Kohlen-Briquets zur Absorption der schwefligen Säure in Hopfen-Schwefeldarren erwiesen die Unbrauchbarkeit dieser Compositionen, indem nur eine relativ geringe Absorption stattfand. (Allg. Br. u. H. Ztg. 1891, 2052.)

2. Mälzen und Darren.

Die Glucase, ein Ferment, welches Cuisinier im Mais entdeckt hat, wurde von Géduld isolirt; dieselbe existirt teils in löslicher, teils in unlöslicher Form in den Getreidekörnern, auch in der gekeimten Gerste, und vermag Stärke in Dextrose überzuführen. Sie verflüssigt Stärkekleister nicht und wandelt lösliche Stärke nur sehr schwach um. Die Dextrine werden bei 50—60° in Dextrose übergeführt; als Zwischenproduct scheint Maltose gebildet zu werden. Wird der Zucker in dem Maasse, als er gebildet wird, wieder zerstört, so kann sämtliches Dextrin abgebaut werden. Am intensivsten wirkt Glucase auf Maltose; sie spielt in der Vegetation eine grosse Rolle, insofern sie die Ueberführung der Stärke in Maltose vermittelt. (La dist. franç.; Wochenschr. f. Br. 1891, 545, 568, 619.)

Die Vorrichtung zum Trocknen von Getreide, Malz u. dergl. von J. F. Jensen in Flensburg besteht aus einem oder mehreren in einer Kammer angeordneten, siloartigen Trockenkändeln, die mit Drahtgeflecht überzogen sind und in der Mitte ein centrales, ebenfalls aus Drahtgeflecht bestehendes Rohr besitzen. Letztere stehen mit dem Hauptwindrohre in Verbindung, so dass die von einem Exhaustor angesaugte warme Luft die Trockenkändel von der Peripherie nach der Mitte durchstreicht (D. P. 56332).

A. Bergmüller in München bringt zum Vorwaschen der Gerste oben an der Weiche zwei gegen einander rotirende Walzenbürsten an. Ein unten von der Weiche abzweigendes, oben zwischen den Bürstenwalzen einmündendes Rohr mit eingeschalteter Pumpe saugt das Weichgut unten ab und pumpt es oben zwischen den Bürstenwalzen wieder in die Weiche ein, wo-

durch die Gerste wiederholt gewaschen wird. Um ein Ansetzen von Schmutzteilen in den Ventilsitzen und daher schlechtes Functioniren der Pumpe zu vermeiden, werden Kugelventile mit scharfkantigem, leicht ausnehmbarem Sitz angewendet (D. P. 58770).

T. C. Day hat sechs Keimversuche mit derselben Gerste bei verschiedenen Temperaturen angestellt und bei einer Keimzeit von zehn Tagen die Kohlensäure von Tag zu Tag gewogen. Die Kohlensäureproduction steigert sich bei einer Keimtemperatur von ca. 3 bis 17° R. stetig von 0·5 bis 2·5 g. Mit steigender Temperatur findet eine stetige Abnahme der Malzausbeute statt. Die Untersuchung der sechs so erhaltenen Malze ergab wesentliche Differenzen in der Zusammensetzung; das wichtigste Ergebnis ist, dass bei 10·2° der Zuckergehalt und die nicht coagulirbaren Eiweisskörper ihr Maximum erreichen, die Stärke die grössten Verluste erleidet und das bei dieser Temperatur gewachsene Malz am diastasereichsten ist. Die Abnahme der Stärkeumwandlungsproducte bei höheren Temperaturen als 10·2° ist nach Day wahrscheinlich darin begründet, dass die Malze ein verschiedenes diastatisches Vermögen besitzen. Nach der Brewing Trade Review rührt dies daher, dass die die Stärkegranulose umgebende Stärkecellulose von dem celluloselösenden Ferment, welches Brown und Morris studirt haben,[1]) bei höheren Temperaturen weniger angegriffen wird. (Journ. Chem. Soc. 1891, 664; Wochenschr. f. Br. 1891, 1219.)

Matthes hat nachgewiesen, dass die Kräuselung der Wurzelkeime der Gerste nicht abhängig ist von der Temperatur und der Art der Lüftung, sondern nur von der Häufigkeit der Wendung des Kornes, womit die praktischen Erfahrungen bei der Tennenmälzerei und bei der pneumatischen Mälzerei im Einklang stehen. Was die Länge der Wurzelkeime betrifft, so zeigte sich, dass durchweg die gedrungenere, kurze, substanzreiche Wurzel der wässrigen, langen überlegen war, indem sie mehr Zucker erzeugt, mehr Stickstoff gelöst und eine höhere diastatische Kraft gebildet hatte. (Wochenschr. f. Br. 1891, 1063).

Von Delbrück angestellte Versuche mit Grünmalz haben ergeben, dass das kalt gehaltene und stark gelüftete Malz einen niedrigeren Zuckergehalt als das wärmer geführte besass; ferner, dass man von fertigem Grünmalz die durch den Atmungsprocess bedingte Zuckerzerstörung durch Abschluss der Luft bei 14° R. unterdrücken und dadurch ein Anstauen von Zucker zu erzielen vermag. Wurde die Temperatur auf 24° R. gesteigert, so stieg der Zuckergehalt bei übrigens gleichen Versuchsbedingungen umgekehrt bei Lüftung höher, als bei Luftabschluss, was vielleicht darauf zurückzuführen ist, dass die intramoleculare Atmung bei höheren Temperaturen sehr heftig wird. Der Unterschied in dem Wachstum des Malzes bei starker Lüftung, d. h. in nahezu kohlensäurefreier Luft, wie bei der pneumatischen Mälzerei, und bei gemässigtem Luftzutritt, wie bei der Tennenmälzerei, ist kein erheb-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 298.

licher; ein Kohlensäuregehalt bis zu 3 Proc. scheint keinen Einfluss auszuüben. In dem auf der Tenne bereiteten Grünmalz lässt sich noch eine erhebliche Zuckeranstauung erreichen, wenn man ihm zum Schluss noch eine Temperaturerhöhung giebt. Das zuckerreichere Süssmalz, welches bei Luftabschluss hergestellt ist, zeigt sich auch noch nach dem Darren dem gewöhnlichen überlegen. Dennoch empfiehlt sich die Anwendung der Vacuumdarre. Die pneumatische Mälzerei scheint keinesfalls einen Vorzug vor der Tennenmälzerei zu verdienen. (Wochenschr. f. Br. 1891, 803).

J. Sandt und H. Sturm in Löben haben einen mechanischen Grünmalzwendeapparat mit elektrischer Bewegung für Tennenmälzerei construirt, welchen Reinke in Wochenschr. f. Br. 1891, 704, beschreibt.

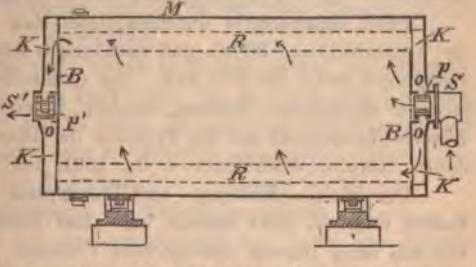
Nach Bernreuther (Wochenschr. f. Br. 1891, 1039, 1065, 1113) ist die mechanisch pneumatische Mälzerei der mechanischen Tennenmälzerei bei weitem überlegen. Die pneumatische Mälzerei bespricht J. Steemann. (Z. f. ges. Brauw. 1892, 81, 90, 102).

Der Bodenbelag für Malztennen von O. Meurer in Cöln a. Rh. besteht aus Platten mit Oeffnungen, welche mit Canälen verbunden sind, die durch ein Rohr mit Wasser, Luft oder Dampf gespeist werden, um dem darüber befindlichen Boden eine gleichmässige, leicht regulirbare Temperatur und Feuchtigkeit zu erteilen und zugleich eine Reinigung desselben herbeiführen. Die Canäle münden in einen Sammelcanal mit einer Absperrvorrichtung zur Regulirung des Wasserstandes in den Ablaufcanälen. (D. R. P. 58478).

Die im D. R. P. 58983 von C. Pieper in Berlin beschriebene Malzdarrtrommel besteht aus einem cylindrischen Mantel M (Fig. 126), welcher an jedem Ende mit einem inneren Boden B versehen ist. Diese beiden Böden sind durch eine Anzahl nach dem Umfang hin liegender Canäle R aus durchlochtem Blech verbunden. Ausserhalb der Böden B sind an jeder Seite der Trommel Kammern K angebracht, welche nach der Mitte in cy-

Fig. 125.

Fig. 126.



drische Lufteintritts- bezw. Austrittsstutzen S bezw. S^1 ausmünden und sich einfache Wände w (Fig. 125) in ebenso viele Abteilungen geschieden [illegible], als Canäle R sich vorfinden. Diese Abteilungen der Kammern K münden nach den Stutzen S und S^1 hin durch Oeffnungen o aus und bilden also

Verbindungswege von den Canälen R nach den Stutzen. In letzteren ist je ein feststehender Cylinder p bezw. p^1 angebracht, welche derart mit Oeffnungen versehen sind, dass ein Teil der letzteren verschlossen und ein Teil geöffnet ist und dass, wenn die in Drehung versetzte Trommel sich über diese stehenbleibenden Schieber p und p^1 wegdreht, sowol beim Lufteingangsstutzen S, als beim Luftausgangsstutzen S^1 immer die je vor den geschlossenen Teilen der Schieber sich vorbeibewegenden Oeffnungen o geschlossen werden, dagegen die vor den offenen Teilen der Schieber vorüberziehenden Oeffnungen freie Verbindung mit den Einführungsstutzen bezw. den Ausführungsstutzen erhalten. Die in die Trommel geblasene Luft muss daher durch das Malz streichen, wie die eingezeichneten Pfeilrichtungen andeuten. (D. P. 58983).

Bei der pneumatischen Tennenmälzerei von F. Bollmann in Landsberg wird die Luft mittelst eines Ventilators in Zweigcanäle gedrückt, welche mit einem Dach aus durchlochtem Façoneisen versehen sind; durch dieses tritt sie in den Raum, dessen obere Fläche die Horde darstellt; eine luftdicht verschliessbare Thür ermöglicht die Ein- und Ausschaltung der Luftleitung. (D. P. 58750).

Der Apparat von C. Voelckner und L. Simony in Wien zur Erzeugung von pneumatischem Tennenmalz besteht aus einer Reihe von über einander angeordneten mit einer Luftleitung verbundenen Keimungsbehältern mit massiven Querwänden und hohlen Längswänden, deren Canäle durch gelochte Quercanäle verbunden sind, und gleichzeitig zur Abführung von Wasch- und Niederschlagwasser dienen; der Boden ist durchbrochen und kann durch Schieber oder Jalousieen geschlossen werden, (D. P. 60371).

Bei A. Wiggin's (Boston) Wendeapparat für Malz wird die drehende Bewegung einer Welle durch einen Rädermechanismus einerseits zur Drehung, andererseits zur Hin- und Herbewegung der Wendevorrichtung in eigentümlicher Weise ausgenützt. (D. P. 55800).

Hirschler in Worms hat einen Apparat zum Wenden, Lüften und Befeuchten von Gerste bezw. Malz auf der Tenne angegeben (D. P. 58973).

Prior caramelisirte durchfeuchtetes Malz durch zweistündiges Erhitzen im Wasserbade auf 80° C. und nachheriges Dämpfen in einem Soxhlet'schen Dampftopfe bei 1 bis $1^1/_2$ Atm. Die Caramelisirung besteht darnach nicht in einer eigentlichen Röstung, sondern in einer Wirkung von Wasser bei höherer Temperatur auf die Producte der Diastaseumwandlung. (Bayr. Br. Journ. Nürnb.; Wochenschr. f. Br. 1891, 1450).

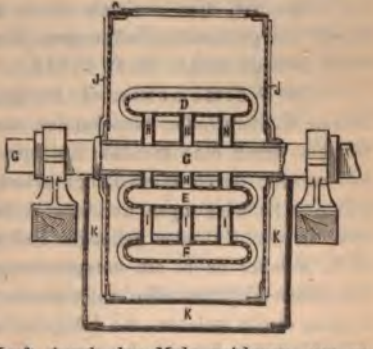
Der Weich-, Mälzungs- und Darrapparat der Strassburger Maschinenfabrik vorm. G. Kolb besteht aus einer äusseren geschlossenen Trommel und aus einer inneren durchlochten Trommel. Der zwischen beiden Trommeln gebildete, in Längscanäle zerlegte Raum communicirt mit einem cylindrischen Luftverteiler, welcher durch eine Wand in zwei Hälften geteilt ist. Die obere Hälfte ist für den Lufteintritt (Druckluft), die untere Hälfte für den Luftaustritt (Saugluft) bestimmt. Der Luftverteiler besitzt ferner

in seiner erweiterten Verlängerung radiale Canäle, welche mit den Längscanälen des Trommelzwischenraumes derart correspondiren, dass während der Rotation der Trommel den Längscanälen durch die radialen Canäle abwechselnd Saug- und Druckluft zugeführt wird. Hierbei behält jedoch die (durch das in der Trommel befindliche Malz strömende) Luft stets dieselbe Richtung. (D. P. 58554).

Die Malzentkeim-, Putz- und Polirmaschine von V. Schallmo in Kaiserslautern ist cylinderförmig construirt und besteht aus zwei durch einen Stauring getrennten Abteilungen; in der ersten wird das Malz von den mit grosser Geschwindigkeit rotirenden Entkeimern erfasst, welche auf der Hauptwelle sitzen und durch die Centrifugalkraft an den durchbrochenen Blechen des Cylinders herumgeschleudert; nach dem Ueberschreiten des Stauringes gelangen die Malzkörner in die zweite Abteilung, welche die aus einer Bürste und einem gebogenen, verstellbaren Blech gebildete Polirvorrrichtung enthält. Ein Ventilator entfernt Staub und Unreinlichkeiten. (D. P. 58555).

Bei dem Malzbereitungsapparat von E. Craddock in London liegen im Innern der Trommel A flache durchlochte Rohre DEF, welche durch die Rohre I und H mit der centralen hohlen Achse G communiciren; jedes Trommelende ist durch einen Drahtgazedeckel J geschlossen. Um das in die Trommel gegebene Getreide zu quellen, wird das bewegliche Reservoir K mittelst Ketten gehoben und mit Wasser gefüllt. Während der Quellung wird die Trommel ab und zu in Rotation versetzt und nach Erreichung der Quellreife das Wasserreservoir wieder gesenkt. Nachdem der nunmehr eintretende Keimprocess vollendet ist, wird durch die Achse G warme Luft durch das Malz geblasen, um es zu trocknen und zu darren. (D. P. 56614.)

Fig. 127.



Der Trocken-Darrapparat von Campen in Emden besteht aus geheizten Kästen, um welche je ein endloses Tuch läuft, das die Körner oder Früchte über die heissen Flächen der Kästen führt. Da das Tuch über excentrische Scheiben geführt ist, so entsteht eine wellenartige Bewegung, wodurch das Trockengut gewendet wird. (D. P. 56362).

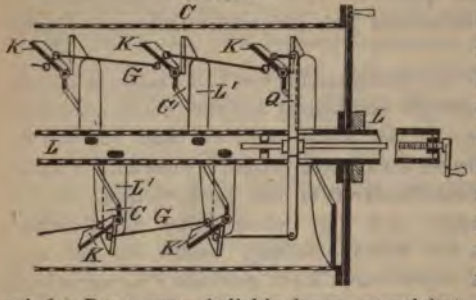
Der Belade- und Entladeapparat für Malzdarren von H. Hirschler in Mannheim soll Mängel, die bei der Anwendung der durch die Patente No. 50013, 50685 und 51460 [1]) geschützten Vorrichtung zu Tage getreten sind, beseitigen. (D. P. 55874).

Der Transport des Malzes durch die in einem Kasten eingeschlossenen

[1]) Techn. chem. *Jahrb.* **12**, *290*; **13**, *302*.

Cylinder C des Darrapparates von F. Kauffmann in Düsseldorf wird durch eine an der inneren Wandung jedes Cylindermantels angebrachte Schnecke C^1 bewirkt, welche in ihrer Wandung durch mit Klappen K verschliessbare Durchlassöffnungen unterbrochen wird. Zwei Cylinder gehören zueinander, der erste überliefert sein durch ihn befördertes Malz dem darunter liegenden. Zur Erhitzung der Darrluft dient ein unter den Cylindern angeordneter Heizkörper. Damit das Malz längere Zeit in den Cylindern verweilen und der Darrprocess beliebig lange ausgedehnt werden kann, ohne dass die Rotation der Cylinder eine Unterbrechung erfährt, können die Schneckenklappen K von aussen durch Drehung einer Handkurbel, welche mit einem Querstück Q und Drahtgliedern G in Verbindung steht, geöffnet werden, was zur Folge hat, dass das Malz durch die Schnecken zwar gehoben wird, aber durch die genannten Oeffnungen wieder zurückfällt und mithin nicht vorwärts bewegt wird. (D. P. 56511.)

Fig. 128.



Der Wärmemesser für Darrgut von C. Koch in Wismar, ein aus einzelnen Kupferstreifen bestehendes, auf der Darre angebrachtes Stabsystem, welches durch eine für das Keimgut undurchlässige Umhüllung abgedeckt ist, versetzt durch seine Längeveränderungen eine Trommel in hin- und hergehende Schwingungen um deren Achse. Dieselben werden gleichzeitig durch zwei an den Cylinder gehängte Hebelsysteme einerseits auf einen Schreibstift, welcher dabei ein entsprechendes Diagramm auf einen unter ihm fortgezogenen Papierstreifen aufzeichnet, und andererseits auf einen Zeiger übertragen, durch welchen die Längeveränderungen des Stabsystemes auf einem Zifferblatt zur Anzeige kommen. (D. P. 56104.)

3. Brauen und Kühlen.

Die praktischen Consequenzen, welche sich im Anschluss an die Untersuchungen von Brown und Morris und O'Sullivan[1]) über die Maltodextrine (Amyloine), speciell für den englischen Braubetrieb ergeben, beleuchtet Moritz. Die Maltodextrine sind mit primärer Hefe nicht vergärbar, gehen deshalb aus der Hauptgärung unverändert hervor, dagegen sind sie für die Nachgärung von der grössten Wichtigkeit, da dieselbe auf der langsamen Invertirung der Maltodextrine beruht, welche wahrscheinlich durch ein aus secundären Hefen ausgeschiedenes diastaseähnliches Ferment hervorgerufen wird. Ein zu hoher Gehalt an Maltodextrinen ist jedoch schädlich und be-

[1]) Techn. chem. Jahrb. 13, 306.

wirkt Schaumnachgärung und Hefetrübung. Andererseits ist auch der „Typus" derselben, d. h. das Verhältnis von Maltose zu Dextrin in ihnen von Bedeutung für die Nachgärung. Dieselbe tritt rascher ein, hält aber kürzere Zeit an, wenn der Typus ein niedrigerer ist, d. h. wenn die Maltose im Ueberschuss ist und umgekehrt. In den regelrecht zubereiteten Pale Ale-Würzen ist der vorherrschende Typus 1 M : 2 D, in den Rimning Ale-Würzen 1 M : 1 D oder 1 M : 1·5 D. Ob ein höherer oder niedrigerer Typus erwünscht ist, hängt also von der Art des zu bereitenden Bieres ab. Der Gehalt an Maltodextrinen und ihre Zusammensetzung lässt sich aber, wie Versuche gezeigt haben, beeinflussen, und zwar sind von diesem Gesichtspunkte aus folgende Factoren als besonders wichtig zu betrachten: 1) Der Einfluss des Keimens und Darrens, 2) der Einfluss der Mineralbestandtheile des Maischwassers und 3) der Einfluss des Maischprocesses. Die Einzelheiten dieser Versuche können hier nicht wiedergegeben werden. Um den Charakter einer Würze resp. eines Bieres richtig beurteilen zu können, hat man nicht nur den Gehalt an Gesamtmaltose und Gesamtdextrin, sondern auch an freier Mastose und freiem Dextrin festzustellen (vgl. unter „Unters. der Rohmater. u. d. Bieres). (Brew. Trade Rev. 1891, Juni.)

Andere englische Forscher treten der Auffassung von Moritz entgegen. Sykes hält die Existenz der Amyloine, als chemischer Individuen, für nicht erwiesen und die Voraussetzungen der Theorie von Brown und Morris für unsicher. Heron hält die Gegenwart der Maltodextrine in der fertigen Würze für sehr unwahrscheinlich. (Wochenschr. f. Br. 1891, 715.) Zur fabrikmässigen Darstellung von Amyloinen von Typus 2 D : 1 M werden nach Brown, Morris und Moritz (E. P.) 100 Tle. Stärke mit 300 Tln. Wasser und 3 Tln. Schwefelsäure gekocht, bis das Reductionsproduct ein spec. Drehungsvermögen von ungefähr $[\alpha]_D = 193°$, ein Kupferreductionsvermögen von ungefähr 21 zeigt. Nach Brewing Trade Review haben die künstlichen Maltodextrine sich in englischen Brauereien bereits Eingang verschafft. Zur Verbesserung der Extractbestandteile und der Haltbarkeit werden dieselben empfohlen.

Nach C. J. Lintner erscheint die Isomaltose als ein constantes und sehr wichtiges Product des Maischprocesses. Zur Darstellung derselben wurde folgendermaassen verfahren: 5 g Kartoffelstärke und 2 g feines Schrot von leichtem Darrmalz wurden mit Wasser zu einem Brei geknetet und dann in 17 l Wasser von 72° eingetragen. Dabei erniedrigt sich die Temperatur auf 67°; dieselbe wurde während 4 Stunden constant erhalten. Danach wurde die Maische aufgekocht, auf 30° abgekühlt und mit 80 g Presshefe versetzt. Nach zwei Tagen war alle Maltose vergoren. Nach dem Filtriren wurde concentrirt, mit Tierkohle behandelt und zum dünnen Syrup eingedampft, aus welchem nach wiederholtem Dialysiren etc. 500 g fast reine Isomaltose erhalten wurden. Mit absol. Alkohol ausgefällt und getrocknet, stellt dieselbe ein lockeres, weisses, intensiv süsses Pulver dar. Drehungsvermögen: $[\alpha]_D = 139$; Reductionsvermögen: 84 Proc. von dem der

Maltose. Die Isomaltose giebt schon bei 60—85° aromatische Röstproducte, liefert daher wahrscheinlich beim Darren vorzugsweise das Röstaroma. Man wird demnach ein Malz von kräftigem Röstaroma erzielen, wenn man die Bedingungen der Entstehung einer möglichst grossen Isomaltosemenge einhält, wie es bei der in Bayern üblichen Malzbereitung empirisch geschieht. Diastase führt die Isomaltose in Maltose über. Sie ist völlig aber schwer vergärbar; in einem Gemisch von Maltose und Isomaltose vergärt die erstere zuerst. Lintner spricht auf Grund dieser Thatsachen die naheliegende Vermutung aus, dass vielleicht die Maltosedextrine von Brown und Morris nichts weiter sind als ein Gemisch von Isomaltose und Dextrin. (Z. f. ges. Brauw. 1892, 8 und 107.)

Nach Wahl und Henius nimmt die Menge der Kohlensäure während der Gärung in den ersten 28 Stunden langsam zu, steigt rasch bis zum fünften Tage und nimmt von da an, trotz bedeutend verringerter Temperatur schnell ab. In der Vacuumperiode tritt ein erheblicher Kohlensäureverlust ein, welcher mit Abnahme der Saccharometeranzeige und des Zuckergehaltes verbunden ist. In der Ruheperiode wächst die Kohlensäure stetig an und fällt dann wieder beim Umfüllen auf's Spanfass. In der Spanfassperiode wächst der Kohlensäuregehalt, dagegen tritt beim Abfüllen in das Versandfass Verlust ein, und zwar verliert ein Bier desto mehr Kohlensäure beim Abfüllen und Ausschank, je mehr es gelöst enthielt. (Braumeister 189[illegible] 10; Wochenschr. f. Br. 1891, 616.) Ueber den Einfluss der Anfangs-Maischtemperatur auf die Zusammensetzung der Würze berichtete Ehrich. (Bierbr. 1892, 1 u. 2.)

Weitere Mitteilungen[1]) über sein Verfahren zur Herstellung alkoholarmer, extractreicher Biere macht Rach. Danach hat sich die Methode in Amerika, besonders zur Erzeugung von hellen Bieren, ausserordentlich bewährt. (Amer. Bierbr. 1896, 6.)

Die Wirkung des Invertins auf Bierwürzen hat A. Bau studiert. (Wochenschr. f. Br. 1892, 274.)

Die Herstellung vollmundiger bayrischer Biere wurde besprochen in Allg. Br. u. H. Ztg. 1891, 1853.)

Nach C. N. Ruber ist der Extractgehalt der Würze nach keiner der bisherigen Methoden mit Sicherheit zu ermitteln. Constante Werte wurden dagegen erhalten: 1) beim Trocknen im teilweisen Vacuum (70° C.); 2) in einem Strome getrockneter Luft (70° C.); 3) im Exsiccator über Schwefelsäure (70° C.); 4) im Exsiccator über Schwefelsäure (25° C.). Die Annahme, dass der Extract je nach den Trocknungsbedingungen mehr oder weniger Wasser zurückbehält, erwies sich als irrig. Wird die Zersetzungstemperatur nicht überschritten, so ist es für das Endresultat ganz gleichgültig, bei welcher Temperatur und bei welchem Drucke getrocknet wird. (Z. f. ges. Brauw. 1891, 547.)

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 18, 309.

Nach F. Sauer in Schöneberg wird zur Herstellung von Malzwein Malzwürze bei etwa 50° C. einer Milchsäuregärung unterworfen, unter partiellem Zusatz von Rohrzucker, Traubenzucker oder Fruchtzucker oder einem Gemisch derselben vergoren und die vergorene Flüssigkeit oberhalb 50° bei gleichzeitiger Berührung mit dem Sauerstoff der Luft oder ozonisirter Luft mit oder ohne Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd gelagert. (D. P. 58161.)

Eine Spülvorrichtung am Maisch- und Läuterapparat hat A. Rack in Wien construirt. (D. P. 58769.)

Zur Condensation des Abdampfes der Braupfannen bringt A. Freundlich in Düsseldorf in dem Dunstkamin hohle Querwände an, welche mit Kühlwasser-Zu- und Abflussrohren verbunden sind und die Condensation des Dampfes mit den aromatischen Hopfenteilen herbeiführen, so dass diese dem Biere bei der Gärung zugesetzt werden können. Die Condensationsvorrichtung ist ausschaltbar. (D. P. 61899.)

Die von Reinhard angegebene Vorrichtung zur Verhütung des Anbrennens in Braupfannen u. dergl. besteht aus Ketten, an welchen Scharrer neben einander oder versetzt angeordnet sind, so dass die Scharrer der einen Kettenhälfte in den freigelassenen Raum der anderen eingreifen. Die Seitenwände der Pfanne werden durch Feger reingehalten, die aus in Führungen beweglichen Platten bestehen, in deren Schlitze U-förmige, mit den Schenkeln die Wände bestreichende Federn eingesteckt sind. (D. P. 61560.)

Der Apparat zur Fertigstellung von Bier von K. Steingröver in Trier besteht aus einem birnenförmigen Metallgefäss, in welchem die vom Hopfen befreite Würze unter Vermeidung von Infection gekühlt, gelüftet und von dem Geläger befreit, sowie zur Gärung gebracht und schliesslich von der Bodensatzhefe getrennt werden kann. Am unteren Ende des Gefässes befindet sich der Satzsammler, durch welchen die Ausscheidungen der Würze bezw. des Bieres aufgenommen und aus dem Gefäss entfernt werden können. In dem Apparat ist ein beweglichar Kühlapparat mit Abstreichvorrichtungen angeordnet. (D. P. 58899.)

Griffith will die Würze durch den Hopfen ganz blank filtriren und eine Ausscheidung gerinnbarer Körperchen im Hopfenauslaugbottich herbeiführen, während die Würze noch sehr heiss ist. (Brew. Journ. Juni 1891.) Nach Hyde wird durch die Hopfengerbsäure die Ausscheidung von Eiweisskörpern aus der Würze nicht erhöht. (Brew. Trade Rev. 6, 69.)

Flower und Cousins, Vorrichtung zum Einfüllen von Hopfen in Fässer. (D. P. 59728.)

Zur Darstellung von Hopfenextract nach dem Verfahren von A. Forlsing in Düsseldorf dient eine Batterie von kupfernen Diffuseuren. Die Diffuseure werden mit Hopfen und entsprechenden Wassermengen gefüllt; hierauf wird bei $1^1/_2$ Atm. und ca. 60° C. Temperatur der Hopfen extrahirt, indem entweder der Druck durch Druckpumpen erzeugt und die betreffende Temperatur durch eine in dem Diffuseur befindliche Dampfschlange hervorgebracht wird, oder indem gespannter Dampf in den Extracteur geleitet und

direct zur Auslaugung des Hopfens verwendet wird. Um vollständige Extraction zu bewirken und rationelle Ausbeute zu erzielen, namentlich das sogenannte Hopfenharz, welches im Wasser sehr schwer löslich ist, ferner auch das ätherische Hopfenöl, welches mehr als 600 Tle. Wasser zur Lösung gebraucht, unoxydirt zu gewinnen, wird dem Wasser ungefähr 2·5 Proc. einer Gummiart zugesetzt. Als besonders geeignet erwies sich Gummi Tragant. Der Auszug wird im Vacuum eingedampft. (D. P. 59525.)

Ueber die Infection der amerikanischen Biere mit wilden Hefen berichtet J. Krieger. (Amer. Bierbr. 1891, 9.)

Will machte darauf aufmerksam, dass die Trubsäcke eine sehr gefährliche Infectionsquelle in der Brauerei darstellen.

Die Infectionsgefahr durch wilde Hefen ist nach Schultze (Oesterr. Br. u. H. Ztg.) bei Anwendung des Kühlschiffes nicht sehr gross. Unter 71 Fällen war in 8 Fällen sicher Infection nachweisbar. (Allg. Br. u. H. Ztg. 1891, 2004.) In der Wochenschr. f. Br. 1892, 195 wird dagegen die Gefährlichkeit des Kühlschiffes betont. Nach Lindner ist auch ohne Kühlschiff und bei Anwendung filtrirter Luft eine Infection der Würze nicht ausgeschlossen, bei geeigneten Maassregeln aber kaum möglich. (Wochenschr. f. Br. 1892, 49.)

F. Müller in Cannstatt, Treberhackmaschine. (D. P. 58283.)

Nach A. Reichard rührt der höhere Vergärungsgrad, der mit dem Berieselungskühler gekühlten Würzen nur von einem höheren Gehalt derselben an chemisch gebundenem Sauerstoff her, daher sei die heisse Lüftung der Würze auf dem offenen Flächen-Berieselungskühler eine stärkere als die einer nicht „aufgekühlten" Kühlschiffwürze. Hieraus folgt: Die auf dem Kühlschiff aus der heissen Würze durch Abkühlung ausgeschiedenen, die Würze trübenden Körper erhöhen den Vergärungsgrad. Das sog. „Aufkühlen" der heissen Würze, das kräftige und häufige Umrühren auf dem Kühlschiffe, beeinflusst die Gärung vorteilhaft, ohne dass die nachteilige Wirkung der durch sehr heftige Bewegung verursachten Flockenbildung zu befürchten ist. (Z. f. ges. Brauw. 1891, 533.)

Der „Hanford-Stanford-Zerstäubungsapparat" zum Kühlen und Lüften von Bierwürzen bringt die Würze aus den Hopfenpfannen in Form eines feinen Sprühregens auf das Kühlschiff. Der Apparat besteht aus einer Reihe von 1- bis 2-zölligen Röhren, welche über dem Kühlschiff angebracht sind und mehrere Ausflussöffnungen haben. Diese werden durch keilförmige Ventile geschlossen, welche durch einen Hebel gleichzeitig oder auch jeder für sich mehr oder weniger geöffnet werden können. Die Würze wird aus dem Kessel durch eine Pumpe in die Rohrleitung hinaufgetrieben und fällt dann fein verstäubt auf das Kühlschiff. Ein Uebers pritzen der Würze über den Kühlschiffrand ist dadurch auf ein Minimum eingeschränkt, dass die äusseren Ausflussröhren nur einen nach der Mitte des Kühlschiffs gerichteten Austritt der Würze gestatten, während die in der Mitte liegenden die Würze nach allen Richtungen hin verstäuben. Die Untersuchungen, welche mit

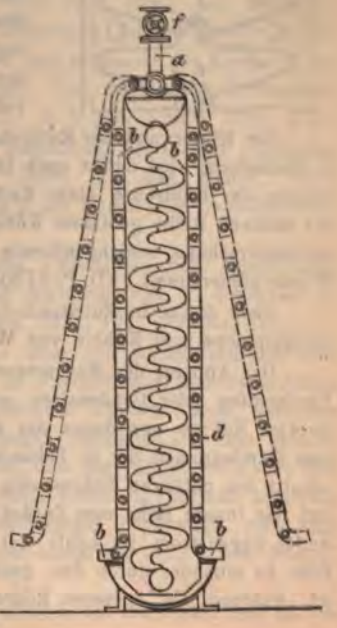
diesem Apparat in einer New-Yorker Brauerei angestellt wurden, lieferten sehr günstige Resultate. (Amer. Bierbr. 1891 No. 2.)

Die Maschinenbauanstalt Humboldt in Kalk schliesst das Kühlschiff bezw. die Kühlrinne mit einem Deckel ab, unter welchen die Luft auf die Würze geblasen wird. (D. P. 55867.)

Der Kühlapparat von P. Kyll in Köln-Bayenthal besteht aus einem Sterilisator, einem Exhaustor und einem Kühler. Die heisse Würze wird direct in einem Bottich unter Abschluss der äusseren Luft aufgenommen, vorgekühlt und durchlüftet, womit eine Scheidung des Trubgelägers von der klaren Würze erzielt wird. Die Brüden werden durch einen Exhaustor abgesogen. Der Sterilisator besteht aus einem eisernen Gefäss mit durch Wasserverschluss abgedichtetem Deckel, einem geneigten Doppelboden und mehreren Kühltaschen, in welchen das Kühlwasser circulirt und einer Anzahl Durchlüftungsrohre zur Einführung keimfreier Luft vermittelst eines Compressors unter hohem Druck (D. P. 61131.)

Das Verfahren von Langen und Hundhausen in Grevenbroich zur Beluftung der Bierwürze besteht darin, dass gepresste, von Bacterien und Keimen befreite Luft direct in die geschlossenen Canäle oder Kammern eines Gegenstromkühlers oder in das Zuleitungsrohr der Würze zu einem solchen Kühler eingeführt wird. Die Beluftung der Würze kann innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen und bei lebhafter Durchmischung ohne Schäumen vorgenommen werden. (D. P. 57375.)

Fig. 129.



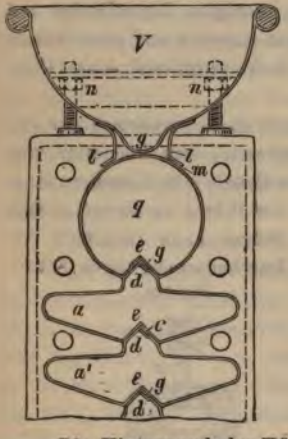
Die Sterilisir-, Aussenkühl- und Isolirvorrichtung für Berieselungskühlapparate von H. Kaemnitz in Chemnitz wird über einem offenen Berieselungskühler sattelförmig angebracht, so dass sämmtliche Verteilungsrohre *d* in kurzem Abstande von den Berieselungskühlflächen sich befinden. Kurz vor dem Abkühlen der Flüssigkeiten auf den Berieselungsflächen des Kühlapparates wird durch Oeffnen eines Ventils Dampf in das Hauptrohr *a*, von dort in die Centralrohre *b* und durch einige Oeffnungen in den Verteilungsröhren *d* gegen die Berieselungsflächen des betreffenden Apparates getrieben, wodurch ein Sterilisiren dieser Flächen erzielt wird. Beim Schliessen des Dampfventils wird ein Luftventil geöffnet, und die in einem geeigneten Behälter unter Druck befindliche Luft stralt, denselben Weg durch das Röhrensystem nehmend wie der Dampf, gegen die Berieselungskühlflächen und

die herabrieselnde Flüssigkeit. Die Luft prallt an denselben ab, verhindert das Zutreten unreiner Luft, kühlt die herabrieselnde Flüssigkeit und führt die Dämpfe ab. (D. P. 56316.)

Bei dem Bierkühler von C. Brenneke in Flensburg ist der von der Kühlschlange durchzogene Kasten mit feinkörnigem Kies gefüllt. Das Schmelzwasser des oben liegenden Eises sickert durch den Kies und wird durch Teller, welche um die Achse einer Stange herum angeordnet sind, stets in die Nähe der Windungen der Kühlschlange geleitet. (D. P. 56936.)

Der Kühlapparat von M. Eckardt in Dresden besteht aus einer Anzahl wellenförmiger Röhren $a\,a^1$, welche über einander gelegt sind. Der an jedem Rohr in prismatischer Form angebogene Zapfen d passt genau in die im nächsten Rohr eingebogene Nut e. Diese Teile werden durch Verlötung mit einander dicht verbunden. Die gleichmässige Verteilung der Bierwürze über den Apparat wird durch die Einlaufrinne V und die zu beiden Seiten angebrachten Blechstreifen ll bewirkt, welche durch gleichmässigen Abstand von dem oberen Rohr q den Schlitz m bilden. Durch das Heben oder Herablassen der Rinne V vermittelst der Schraubenmuttern $n\,n$ kann also der Abfluss des Bieres über den Apparat genau regulirt werden. Auch wird das Abspritzen der Bierwürze beim Austritt aus der Rinne vollständig verhindert. (D. P. 60394.)

Fig. 130.



Die Hinterwand der Kühlrohre e des Bierkühlapparates von Jos. Blank in Heidelberg wird derart nach innen gebogen, dass die von den Vorderwänden der Kühlrohre einer Reihe und den Hinterwänden der Kühlrohre der anderen Reihe gebildete Kühlfläche keine Winkel, sondern lediglich eine ununterbrochene, schlangenförmig verlaufende Fläche bildet, an welcher die Würze niederrieselt. (D. P. 57304.)

Grob & Co. in Eutritzsch-Leipzig, Verdunstungskühlapparat mit Centrifugalpumpe zum Kühlen von Wasser.

Der Apparat der Maschinenfabrik Grevenbroich zum Kühlen, Erhitzen, Verdampfen oder Condensiren enthält Gruppen dreifach in einander gesteckter Röhren, von denen der ringförmige Querschnitt des äusseren Rohres zum Durchströmen der zu behandelnden Flüssigkeit, der ringförmige Querschnitt des mittleren Rohres zum Durchströmen der einwirkenden Flüssigkeit und das innere Rohr zum Zurückführen der letztgenannten Flüssigkeit dient, wobei Gegenstrom im Laufe der Flüssigkeiten im äusseren und mittleren Rohr zu einander durch den gesamten Apparat hindurch aufrecht erhalten ist, während die äusseren Röhren äusserlich entweder von einem durch

Lenkstege im Schlangenweg geführten Kühlwasserstrom oder von berieselnder Kühlflüssigkeit beeinflusst werden. (D. P. 58477.)

J. Fischer, Apparat zum Kühlen und Erhitzen von Flüssigkeiten (D. P. 56366.)

Nach D. P. 57020 von Klein, Schanzlin und Becker wird die zum Kühlen bestimmte Luft durch mehrere senkrecht oder nahezu senkrecht über einander angeordnete Zellenbündel mit länglicher Querschnittsform geleitet und die der Kühlung unterliegende Flüssigkeit in entgegengesetzter Richtung über die Wände der Zellenbündel bewegt. Dabei sind die verticalen Mittelebenen der einzelnen Zellen hinsichtlich der neben einander befindlichen Zellen zu einander parallel, schliessen jedoch mit Bezug auf die über einander liegenden Zellen einen Winkel mit einander ein, so dass beim Uebertreten der Luft aus einem Zellenbündel in das andere ein Zerlegen der Luftprismen in mehrere kleinere stattfindet, welche in dem nächst höheren Zellenbündel wieder zu einem grösseren Prisma sich vereinigen.

Für und wider das Filtriren der Biere haben sich verschiedene Stimmen aus der Praxis erhoben. (Allg. Br. u. H. Z. 1891, 903, 986, 1111; vergl. auch Langer in Z. f. Bierbr. (Wien) 1891, 30.)

4. Bacterien, Hefe und Gärung.

Thermogene Wirkungen von Pilzen beschreibt F. Cohn. Die erste Erwärmung keimender Gerste bis auf 35° wird zwar durch den Atmungsprocess der Keime bedingt, die weitere Erwärmung über 60° aber ist die Wirkung eines den Sauerstoff ozonisirenden und diesen an die Kohlehydrate der getöteten Keime übertragenden Pilzes, des *Aspergillus fumigatus*. (Sitzungsber. d. Schles. Ges. f. vaterl. Cult.; Z. f. ges. Brauw. 1891, 212.)

H. C. Kappes lieferte Analysen von Massenculturen einiger Spaltpilze und der Soorhefe. (Inaug. Diss. Leipzig 1890; Z. f. ges. Brauw. 1891, 236. Beiträge zur Morphologie und Biologie der Sprosspilze veröffentlichte Joh. Raum. (Z. f. Hyg. 1891, **10**, 1.)

Untersuchungen von Hansen betreffen Physiologie und Morphologie der alkoholischen Fermente, zunächst die Keimung von *S. cerevisiae I*, *Ludwigii* und *anomalus*. (Z. f. ges. Brauw. 1891, 405, 429 und 453.)

Hansen teilte ferner neue Versuche über die Reindarstellung von Brauereihefen mit, welche im Gegensatz zu Pasteur und den Verfechtern seiner Methode, Duclaux und Velten, wiederum ergeben haben, dass der einzige Weg, sicher eine Reinzucht zu erhalten, derjenige ist, eine einzige Zelle an eine sterilisirte Nährlösung zu säen, und dass die Pasteur'sche Methode keine Reincultur bewirkt, sobald wilde Hefen in Betracht kommen, im Gegenteil die Vermehrung der Krankheitserreger begünstigt, man mag mit Oberhefe oder mit Unterhefe Gärungen anstellen. (Z. f. ges. Brauw. 1891, 305 und 329.)

J. Chr. Holm berichtete über die Methoden der Reincultur und im be-

sonderen über die Plattencultur von Koch und ihre Fehlergrenzen. (Z. f. ges. Brauw. 1891, 458, 484, 518.)

Nach Jörgensen sind die Hansen'schen Regeln für die Analyse der Unterhefe ebenfalls gültig für das Obergärungsgebiet, da es sich gezeigt hat, dass es stets wenigstens eine Temperatur giebt, bei welcher die wilde Hefe ihre Sporen früher entwickelte als die betr. Culturhefe, so dass also, wenn man die unbekannte Hefe sich auf dem feuchten Gipsblocke bei dieser Temperatur entwickeln lässt, ermitteln kann, ob sie durch wilde Hefe verunreinigt ist. (Z. f. ges. Brauw. 1891, 45.)

Um die verschiedenen Heferassen zu unterscheiden und zu identificiren, empfiehlt sich nach Lindner die Photographie von unter gleichartigen Bedingungen in einem Kölbchen auf dicker Würzegelatineschicht zur Entwickelung gebrachten Culturen. (Wochenschr. f. Br. 1891, 815.)

Effront hatte in seinen Studien über den Einfluss der Fluoride auf Hefe nachgewiesen, dass man durch geeignete Dosen der ersteren das Wachstum der Hefe beliebig steigern oder hindern könne (s. unter „Spiritus"). Neuere Versuche haben Ergebnisse geliefert, welche für den Brauereibetrieb von Interesse sind: Reinculturen von *Pastorianus I*, *Burton*, *Carlsberg* *S. cerevisiae* wurden mit grösseren Mengen Fluorammonium in Würze gebracht und die Anzahl der Hefezellen vor und nach der Zugabe des Fluorids festgestellt. Dabei zeigte sich, dass eine Schwächung im Wachstum der Hefe bei 100 mg Fluorid (auf 1000 cbcm Würze) beginnt, und dass mit 300 mg das Wachstum derselben vollständig gehemmt ist; die gegen Fluorsalze empfindlichste Rasse ist die Pastorianushefe, die widerstandsfähigste der *Sacch. cerevisiae*. Eine weitere Versuchsreihe wurde in der Weise angestellt, dass sterile Malzmaischen mit Fluorid und den genannten vier Hefen angestellt wurden; nach 48 Stunden wurden je 20 cbcm in 200 cbcm neue, fluorfreie Malzmaische gegeben und 6 Tage bei 25° vergoren. Das Resultat war, dass diejenigen Hefezellen, welche bei Gegenwart von Fluorid in ihrer Entwickelung gehemmt waren, in fluorfreien Maischen sofort ihre Lebensfähigkeit wieder erlangten, und zwar stieg die Vermehrungsfähigkeit der Hefen mit der Dosis Fluorid, in welcher die Hefe vorher gewachsen war. Waren der Hefe Milch- oder Buttersäurefermente beigemischt, so gelang es, dieselben durch ziemlich beträchtliche Dosen Fluorsalz zu töten, ohne dabei die Hefe zu schädigen. Hefen, welche einen Zusatz von 0·002 bis 0·003 Fluorid erhielten, liessen sich während 6 Monaten gut conserviren. Auch eine Trennung verschiedener Heferassen gelang, indem das Gemisch zuerst in fluorhaltige, dann in fluorfreie Würze gebracht wurde; durch mehrmalige Wiederholung dieser Operationen wurde z. B. aus einem Gemenge von Burton- und Pastorianushefe die letztere vollständig entfernt. Aus diesen Versuchen ergeben sich folgende Vorteile für den Brauereibetrieb: Conservirung der Anstellhefe, Tötung der Sporen und Entfernung der fremden Hefe durch methodisches Waschen, um dadurch eine Degeneration der ursprünglichen Hefenrasse zu verhindern. (Monit. scientif. 1891, September.)

Aubry betont die Notwendigkeit der vollständigen Invertirung der Stärke beim Mälzen, insofern stärkehaltige resp. schlecht aufgelöste Würzen eine erhöhte Disposition zeigen Krankheitsfermente zur Entwickelung zu bringen; dasselbe gilt für stärkehaltige Jungbier- bezw. ihrer Haltbarkeit. Dagegen ist bei richtiger Zusammensetzung der Würze die Gegenwart geringer Mengen fremder Organismen unschädlich. (Z. f. ges. Brauw. **15**, 42.)

Nach Wijsmann ist die Bestimmung des Gesamtstickstoffgehaltes einer Hefe am Ende der Gärung für die Gärkraft derselben nicht maassgebend, da schon während einer einzelnen Gärung der Stickstoffgehalt grossen Schwankungen unterliege. (Z. f. ges. Brauw. 1891, 381.)

Zwei wilde Hefearten, welche abnorme Veränderungen im Bier verursachen, beschrieb H. Will. Die erste, deren Reinculturen am meisten Aehnlichkeit mit *S. ellipsoideus II* von Hansen haben, erzeugt schon bei Gegenwart von sehr geringen Mengen erst einen süsslichen, dann einen kratzenden Geschmack und kann Hefetrübung veranlassen. Die zweite entstammte einem stark hefetrüben Biere. (Z. f. ges. Brauw. 1891, 145 und 169.)

A. Laschè hat eine neue Hefeart in einem stark trüben amerikanischen Bier entdeckt, welche er *S. Joergensenii* nennt. (Z. ges. Brauw. 1892, 113.) Derselbe Autor hat aus Bieren, welche sich schlecht klärten und von unangenehmem Geruch und geringer Haltbarkeit waren, vier Mycodermaarten isolirt. Wurde inficirtes Reinhefe-Bier in Flaschen auf 50° C. erhitzt, so unterblieb die Weiterentwickelung sämtlicher Mycodermaarten. Der Nachweis derselben kann durch Züchtung auf Gelatineplatten oder durch die charakteristische Häutchenbildung, geführt werden, welche eintritt, wenn die Flüssigkeit mit Luft in Berührung kommt. Die Fortpflanzung erfolgt durch Sprossung, Sporenbildung wurde niemals beobachtet. (Braumeist. 1891, 293.) Im Gegensatz hierzu berichtete Lindner, dass einige Hefen, welche sich durch Rahmhautbildung auszeichneten, zum Teil sehr kräftige Sporenbildung zeigten. (Wochenschr. f. Br. 1891, 669.)

M. Irmisch hat aus 37 Heferassen, die er bez. ihrer Gärkraft und ihrer Vermehrungsfähigkeit untersuchte, zwei extreme Heferassen ausgewählt, welche er mit „Hefe Saaz“ und „Hefe Frohberg“ bezeichnet. Die erstere zeichnet sich durch einen geringen Vergärungsgrad und geringe Vermehrungsfähigkeit aus, die letztere ist der Typus einer bei starker Vermehrungsfähigkeit hochvergärenden Hefe. Zum Vergleich wurde noch eine gewöhnliche untergärige Brauereihefe zugezogen. Dieselbe Würze vergor mit Hefe F stets 10 Proc. höher als mit Hefe S, die Hefenernte betrug bei letzterer nur $^2/_3$ bis $^3/_4$ der mit den beiden anderen Arten erzielten. Diese charakteristischen Unterschiede bleiben unter den verschiedensten Bedingungen gewahrt; weder verschiedene Temperatur, noch die Concentration der Würze, noch eine systematische Durchlüftung derselben vermag den Endvergärungsgrad zu beeinflussen. Auch die Zusammensetzung der Würze, sowie die Gegenwart indifferenter Stoffe (Treber) ist in dieser Beziehung belanglos. Zugesetzte Diastase erhöhte den Vergärungsgrad der Hefe S auf

den der Hefe F, was auf einen weiteren Abbau der Maltodextrine zurückzuführen ist. Wurden die aus der niedrig vergärenden Hefe S erhaltenen Biere zur hochgärenden Hefe F gegeben, so wurde dadurch ebenfalls der Vergärungsgrad bis zur Höhe von F gesteigert. Wir haben demnach hier eine specifische Einwirkung auf den Vergärungsgrad durch Auswahl von Reinculturen bestimmter Heferassen. (Wochenschr. f. Br., No. 39—46.)

Nach Reinke betragen die durch die Hefe S nicht vergorenen Körper stets etwa $^1/_7$ der überhaupt gärungsfähigen (durch Hefe F vergärbaren). Diese Körper sind als Maltosedextrine anzusehen, da durch ihre Vergärung eine niedrigere Kupferreduction in dem erzeugten Biere verursacht wird. Dieselben haben verschiedene Zusammensetzung wie die polarimetrische Untersuchung zeigt. Der Gehalt an nicht vergärbaren Maltosedextrinen in der Würze ist abhängig von der Herstellungsart des Malzes. Eine Traubenzuckerlösung, welche frei von Maltodextrinen ist, wird von beiden Hefen annähernd gleich vergoren! Rohrzuckerlösungen werden von Hefe F erst invertirt, dann vollständig vergoren, während Hefe S bei der Vergärung der Dextrose stehen bleibt und die Lävulose nur langsam angreift. Die in den Handel kommenden Biere sind meist frei von Maltose; nur wenige sehr niedrig vergorene reagiren noch mit Hefe S; die Hefen dieser letzteren gehören im allgemeinen aber nicht zu den niedrig vergärenden. (Wochenschr. f. Br. 1891, 809.)

Unter der durch obige Ergebnisse begründeten Voraussetzung, dass Hefe S nur die Maltose, Hefe F dagegen auch die vergärbaren Maltodextrine vergärt, gestaltet sich nach Windisch die Untersuchung einer Bierwürze bezw. der für die Gärung in Betracht kommenden Kohlehydrate folgendermaassen: 1) Die sterile Würze wird mit Hefe S geimpft und bei warmer Temperatur der Gärung überlassen. Der vergorene Extract giebt direct quantitativ den Gehalt der Würze an Maltose an. 2) Ein anderer Teil der Würze wird gleichzeitig unter denselben Bedingungen mit Hefe F vergoren. Die Differenz der vergorenen Extractzahlen von 1 und 2 entspricht der Menge der vergorenen Maltodextrine. (Wochenschr. f. Br. 1892, 218; vergl. den Abschnitt: „Untersuchung der Rohmaterialien und des Bieres.“)

Das Pfaundler'sche Vacuum-Gärverfahren besitzt nach einem Bericht von Wyatt folgende Vorzüge: Wenn Biere nach Beendigung der Hauptgärung unter ein teilweises Vacuum gebracht werden, so machen sie in ungefähr 7 Tagen eine Nachgärung durch, welche an Umfang und Wirkung diejenige übertrifft, welche sich in zwei Monaten in einer Ruhbütte vollzieht. Eine Infection durch Bacterien und Säurebildung ist ausgeschlossen. Die Biere bekommen ein feineres Aroma, werden vollmundiger und haltbarer und enthalten, wenn sie zum Consum kommen, die höchsterreichbare Quantität Kohlensäure. (Wochenschr. f. Br. 1891, 983.)

Nach dem „Braumeister“ wird in der Guiness'schen Brauerei in Dublin die Gärungskohlensäure behufs Reinigung in ein Scrubbersystem ge-

leitet, verflüssigt und zur Darstellung kohlensaurer Wässer noch mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure gereinigt.

A. Jörgensen in Kopenhagen und A. Berch in Stockholm construirten einen Apparat zur continuirlichen Fortpflanzung von Mikroorganismen.

Der Hefe-Aufzieh- und Reinigungsapparat von C. A. Hoz in Constanz[1]) wird nunmehr derart construirt, dass auf der Welle *h* (Fig. 144 in Bd. **13**, S. 316) statt der Schlagleisten eine centrifugal wirkende Siebtrommel angeordnet ist (D. P. 57011).

5. Kellerwesen.

Die Anwendung des elektrischen Stromes zur Conservirung von Bier ist nach Wochenschr. f. Br. 1891, 706 wegen der eine Ozonentwicklung begleitenden Reactionen unthunlich. Ebenso muss die Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd für Desinfectionszwecke im Kellerwesen und für die Geräte der Bierbereitung als bedenklich angesehen werden.

Ch. Matthews u. F. Loss über Schönungsmittel. (Trans. Inst. Brew. **4**, 8).

Zeidler beschreibt ein Abziehverfahren für Flaschenbier, bei welchem der Kohlensäureverlust minimal ist. (Wochenschr. f. Br. 1892, 133.)

Ueber die Mängel des üblichen Bierausschankes verbreitet sich Schuntz in der Allg. Br. u. H. Z. 1891, 1787, 1805. Verf. hat ein neues Ausschanksystem construirt.

Der zum Sterilisiren von Bier u. dgl. dienende Apparat von G. Schneider in Hamburg-Eimsbüttel besteht aus einem sich gegen das obere Ende erweiternden Behälter, in welchem das Bier am Boden eingeleitet wird, um darin mit stetig abnehmender Geschwindigkeit einem Schlangenrohrsystem entlang aufzusteigen, welches gegen das obere Ende des Behälters eine immer grösser werdende Oberfläche darbietet und von oben nach unten von Dampf durchströmt wird. Das erhitzte Bier tritt durch eine Filterschicht in ein Vorkühl-Wasserbecken und strömt dann in einen doppelwandigen Behälter, in welchem es völlig abgekühlt wird. (D. P. 58993.)

Der Pasteurisirungsapparat von J. Richter in Bützow besteht aus einer Batterie von 4 Kästen, von welchen 2 zum Erhitzen und 2 zum Kühlen des Bieres dienen. In jeder Kastenhälfte sind keilförmig gestaltete Rippen in der Weise angebracht, dass das breitere Ende derselben abwechselnd an den einander gegenüberliegenden Leisten des Kastenrahmens befestigt ist. Beim Zusammenlegen beider Hälften entsteht so ein zickzackartiger Durchlauf, durch welchen sich ein flaches für das zu kühlende bezw. zu erhitzende Bier bestimmtes Leitungsrohr hindurchwindet. Zwischen den Kästen der Batterie sind in das Bierleitungsrohr Hähne eingeschaltet, deren hohles Küken mit einem hohlen Kern versehen ist, in dessen Oeffnung sich von aussen ein Thermometer einbringen lässt. (D. P. 57001).

B. Rothenbücher in Berlin giebt in das zu klärende Bier Schwämme, welche die darin suspendirten Pilze ansaugen und festhalten. (D. P. 61772.)

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **12**, 302; **13**, 316.

Bei dem Ventilspund von F. J. Kisslinger in Jena ist ein beiderseitig offenes, gebogenes und in den Luftraum des Fasses hineinreichendes Rohr mittelst Gummischeibe und Mutter in der Stirnwand des Fasses abgedichtet und vorne mit einem T-Stück versehen. In dieses ist oben ein belastbares und durch Kappe geschütztes Ventil und unten ein Hahn mit Schlauchgewinde eingeschraubt. Durch diese Anordnung ist sowol das Abfangen des Schaumes und der Hefe in Rinnen ermöglicht, als auch kann das Spunden bei geschlossenem Spundloch vorgenommen werden. (D. P. 60663.)

Waschmaschine für Klärspäne von Herder in Chicago. (D. P. 58981.)

Das Verfahren zur Rauchverbrennung bei Fasspichmaschinen von E. Frost in Breslau besteht darin, dass die beim Pichen entstehenden Gase nebst dem Rauch aus einem Gefässe, auf welchem das zu entpichende Fass liegt, durch ein Gebläse oder dergleichen abgesaugt und nach einem im oberen Teile mit Holzkohle und im unteren Teile mit Kalkmilch angefüllten Filter geführt werden, wo dieselben von der Verbrennungs-Kohlensäure und von teerigen Bestandteilen befreit werden. (D. P. 57664.)

Wm. Arnemann in Hamburg, Pichmaschine (D. P. 56396).

Die Entpichmaschine von C. Schäfer in Cörne besteht aus einem mit zwei Mänteln versehenen Ofen, zwischen welchen sich eine Rohrschlange zur Erhitzung der durch einen Ventilator angesaugten in das zu entpichende Fass zu pressenden Luft befindet. Ein zweiter Ventilator entfernt den beim Auspichen entstehenden Rauch und führt ihn in den Ofen zurück (D. P. 56979).

Die Vorrichtung zum Nachspülen gewaschener Fässer durch Gas von A. Scholz in Breslau ermöglicht es, die mit einem Wasserstrahl gewaschenen Fässer durch ein die Bacterien tödtendes Gas nachzuspülen. Letzteres wird zu diesem Zwecke in einem Ofen durch Verbrennen von Holz, Schwefel oder dergleichen erzeugt, von einer Luftpumpe eingesogen und in einen Kessel gepresst, aus welchem es durch ein Rohr nach den doppelwandigen Spüldüsen geleitet wird (D. P. 55724).

Apparat zum Reinigen von Fässern von G. Keidel und A. Schöne in Pössneck (D. P. 61436); Fasswaschmaschinen (zum äusseren Reinigen der Fässer) wurden patentirt C. Fehmel in Pfeddersheim (D. P. 56972) und L. Nagel in Karlsruhe (D. P. 58470).

Neue Flaschenverschlüsse erfanden: F. G. Moser und M. Elb in Dresden (D. P. 55590), F. Siemens in Dresden (D. P. 58602) und W. Hammer in Wiesbaden (D. P. 58585; Zus. zu No. 56434).

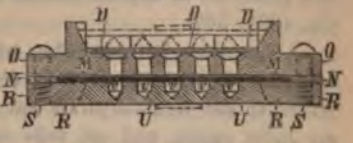
Bierzapfhahn von F. Röpke in Helmstedt (D. P. 55589). Flaschenspülmaschine, L. A. Enzinger in Worms (D. P. 56829). Schraubspunden mit Behälter für flüssige Kohlensäure von F. Hasdenteufel in Andernach (D. P. 56803).

6. Untersuchung der Rohmaterialien und des Bieres.

Die parallel geschlitzte oder gelochte Oberplatte des Kornprüfers von P. Heinsdorf in Hannover ist mit dem Rahmen R durch Schrauben SO

so verbunden, dass das Messer *M* zwischen ihnen geführt wird. Der Abstand beider wird durch Zwischenlagen *N* hergestellt. Die Unterplatte *U* wird im Rahmen *R* mittelst Stifte und Vorreiber gehalten. Sie hat conische Vertiefungen *v*, welche den Löchern oder Schlitzen von *O* entsprechen und zur Aufnahme der unteren Kornhälften entsprechend geformt sind. Nachdem man das zu zerschneidende Korn in die Oeffnungen der Oberplatte gebracht hat, schliesst man den Deckel *D* und schiebt das ausgezogene Messer in die Endstellung. Das Korn wird hierdurch in zwei Teile zerschnitten, zwischen denen das Messer *M* liegt und die beiden Kornhälften trennt. Durch Fortnahme der Unterplatte *U* aus dem Rahmen *R* kann man die Schnittflächen der unteren Kornhälften beurtheilen. Liegt die Deckplatte *D* unten und zieht man das Messer *M* zurück, so werden auch die Schnittflächen der oberen Kornhälften für die Beurtheilung frei. (D. P. 56609.)

Fig. 131.



Das Lävosin, ein dextrinartiges Kohlehydrat, hat Tanret aus Roggen und Gerste dargestellt. Dasselbe hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $(C^6H^{10}O^5)^4$, ist amorph, weiss, geschmacklos und in Wasser in allen Verhältnissen löslich. Fehling's Lösung reducirt es nicht, und es vergärt nicht mit Bierhefe, ebenso ist Diastase ohne Einwirkung. Aus den Invertirungsproducten wurde Lävulose und eine schwach rechts drehende Zuckerart solirt (C. r. **112**, 293).

Windisch untersuchte zehn Weizenproben 1891er Ernte. Dieselben waren sowol wasser- als auch eiweissreicher als die von 1889 und 1890; auch die Beschaffenheit des Endosperms zeigte sich gegen die Vorjahre verschlechtert (Wochenschr. f. Br. 1892, 220).

Atterberg (Kalmar) hat die Bedeutung von Feuchtigkeitsbestimmungen in der Samencontrole, speciell der Gerste, untersucht (Landwirtsch. Versuchsst. 1891, XXXIX, 205). Verschiedene Proben, welche im Aug. 1889 bei sehr feuchter Witterung geerntet waren, zeigten im Januar 1890 Wassergehalte bis zu 28 Proc. Trotzdem hatte die Qualität äusserlich nicht gelitten, wahrscheinlich infolge der niedrigen Aufbewahrungs-Temperatur. Die Gersten mit sehr hohem Wassergehalte zeigten schlechte Keimfähigkeit. Bei Lufttrocknung in geheizten Räumen steigerte sich die Keimfähigkeit nicht genügend. Erst bei allmäliger Lufttrocknung in weniger erwärmter Luft wurden selbst bei Gersten mit sehr hohem Wassergehalte gute Resultate erhalten, doch wirkte der hohe Wassergehalt später in der wärmeren Jahreszeit auf die Haltbarkeit und Keimfähigkeit schädlich nach. Für gute Braugerste kann ein Maximalgehalt von 18 Proc. Wasser normirt werden (für schwedisches Klima. D. Ref.). Da der Wassergehalt stark auf das Samengewicht wirkt, so empfiehlt es sich, das 1000-Körnergewicht der trockenen Körner zu bestimmen und auf einen mittleren Wassergehalt zu reduciren.

Bei Feuchtigkeitsbestimmungen sollen die ganzen Körner getrocknet werden (Wochenschr. f. Br. 1891, 717).

Das von Lintner in der Gerste gefundene Gummi[1]) wird nach Lintner und Düll mit verdünnten Säuren in Galactose und Xylose invertirt (Z. angew. Ch. 1891, 538).

Kjeldahl hat aus Bier und Würze erhebliche Mengen Cholin gewonnen; die Base wird nach dem Concentriren der Flüssigkeit und nach Ausfällen der Kohlenhydrate mit Kalk und Alkohol mit Jodjodkaliumlösung als Jodid gefällt und ist teils in freiem Zustande, teils gebunden in der Würze enthalten; sie entstammt dem Lecithin der Gerste, welches sich beim Mälzen teils als solches auflöst, teils — wahrscheinlich unter der Einwirkung eines Fermentes — Cholin abspaltet. Der Cholingehalt der Würze ist derselbe wie der des Bieres, so dass die Base kein Gärungsproduct ist (Z. f. ges. Brauw. 1891, 411).

Lintner und Bungener gelang es, aus dem α-Harz des Hopfens Hayduck's Krystalle zu isoliren, welche mit dem von Lerner erhaltenen Bitterstoffe identisch zu sein scheinen (vergl. Dingl. 169, 54; Z. f. ges. Brauw. 1891, 357).

Zum Nachweise freien Schwefels im Hopfen wird derselbe nach Overbeck mit frischer Hefe gemischt, und die sich entwickelnden Gase werden über Bleipapier geleitet (Brew. Journ. 1891, 307).

Beiträge zur Kenntnis der chemischen Bestandteile des Lupulins lieferte Kraus (Z. f. ges. Brauw. 1892, 31, 50, 62).

Ueber das Wasserbinden der trockenen Stärke und der Malztrebe machte W. Gronow Mittheilungen. Wenn trockene Stärke wässerige Lösungen concentrirt, so dringen mit dem Wasser zugleich Bestandtheile der Lösung in sie ein, so dass der aus der Concentration berechnete Wasserbindungswert keine constanten Resultate ergiebt. Diese Methode hat nur eine beschränkte Berechtigung bei der Malzuntersuchung nach der Proportionalitätsmethode. Annähernden Aufschluss über die Menge und Zusammensetzung der in der Stärke enthaltenen dünneren Lösung giebt das Verfahren, die Stärke nach dem Quellen von der anhaftenden äusseren Lösung zu entfernen durch Abpressen oder Durchsaugen mit einer mit der wässerigen Lösung nicht mischbaren Flüssigkeit. Dasselbe gilt für Malztreber, deren Quellung sich bedeutend langsamer vollzieht als die der Stärke. Trockene, lebende Hefe concentrirt sowohl Rohrzucker- wie Salzlösungen, abgetödtete, getrocknete Hefe nur erstere, während sie letztere zu verdünnen scheint. Der Wasserbindungswert des Malzes von W. Schulze ist kein richtiger Ausdruck für das wirklich gebundene Wasser. Die übrigen von Schulze gemachten Beobachtungen fallen unter den Gesichtspunkt der Quellung (Wochenschr. f. Br. 1891, 283, 400, 440).

Zu ähnlichen Ergebnissen wie Gronow ist F. Ullik bei seinen Unter-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 320.

suchungen über die Wasserbindung der Malztrockensubstanz gelangt (Z. f. ges. Brauw. 1891, 565).

Lintner hat die Methode von Heron zur Untersuchung von Malz und Würze mittelst des Polarimeters mit dem gegenwärtig in Deutschland üblichen Verfahren in folgender Weise combinirt: 1) Bestimmung der Trockensubstanz des Malzes, wie üblich. 2) Bereitung des Kaltwasserauszuges; a) Bestimmung des spec. Gew. bei 17·5° C. und Ermittelung der Saccharometeranzeige nach Balling, b) Polarisation der klaren Flüssigkeit, c) Bestimmung des Reductionsvermögens mit Fehling'scher Lösung. 3) Ermittlung der Extractausbeute nach der Proportionalitätsmethode. Mit der Würze wird folgendes vorgenommen: a) Bestimmung des spec. Gew. und Ermittelung der Extractausbeute nach Balling, b) Berechnung der Würzemenge, welche das Extract aus 10 g lufttrockenem Malze enthält. Hiervon wird ermittelt: α) Die Drehung im Zweidecimeterrohr. und β) die Maltose. (Z. f. ges. Brauw. 1891. 113; vergl. den Abschnitt: „Bacterien, Hefe, Gärung.")

Nach Kukla giebt die Malz-Verzuckerungsprobe, wie sie gewöhnlich ausgeführt wird, für die Praxis unzuverlässige Resultate. Es empfiehlt sich eine grössere Probe samt den Trebern im Reagenzglase aufzukochen, zu filtriren und nach dem Erkalten mit Jodlösung zu prüfen. Die Bestimmung der diastatischen Kraft lässt sich bei Anwendung dieser Methode umgehen. Sobald sich am Schlusse der Reaction anstatt der Jodfarbe violete Färbung, wenn auch erst nach 50—60 Minuten zeigt, ist das Malz von mangelhafter Qualität. (Ber. Versuchsanst. f. Brauind. in Böhmen 1891, 3; Rep. Chem. Z. 1892, 86.)

Ellion führte im Anschluss an seine Methode der Maltose-Bestimmung in Würze und Bier aus, dass die mit Fehling'scher Lösung erhaltenen Kupferzahlen dem wirklichen Maltosegehalt nicht entsprechen, und wendet sich gegen die Auffassung von Bungener und Weibel (Allg. Br. u. H. Z. 1891, No. 5) sowie von Bau,[1]) dass in der Würze neben der Maltose irgendwie beträchtliche Mengen anderer Zuckerarten vorkämen; schliesslich macht Verf. auf die sehr erheblichen Fehler aufmerksam, welche die Benutzung der Angaben der Balling'schen Tabelle statt des wirklichen Trockenextractes involvire. (Allg. Br. u. H. Z. 1891, 709.)

A. Bau führte dagegen an, dass der Gehalt der Würzen an anderen Zuckerarten, als Maltose, von der Darstellungsart des Malzes, sowie von der Provenienz der Gerste abhängig sei, und dass die Methode von Ellion keine Rücksicht nähme auf die in der Würze befindlichen Maltodextrine. (Wochenschr. f. Br. 1891, 592). Author giebt an, dass der Gehalt der Würzen an „Nichtmaltosezucker" (Dextrose, Lävulose) ein ziemlich hoher sei; bei einer untersuchten Würze betrug er etwa $^1/_3$ des Gesamtzuckers. *Saccharom. apiculatus* vergärt, wie Verf. schon vor Bau[1]) gezeigt hat (vergl. Z. f. phys. Ch. 1888, 561) Maltose nicht direct, dagegen Dextrose vollständig; ist letztere

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 323.

in der Würze vergoren, so tritt eine äusserst langsam verlaufende Gärung ein, welche durch andere schwer vergärbare Zucker bedingt wird. (Chem. Z. 1891, No. 38). Nach Amthor ist die gewöhnliche Art der Zuckerbestimmung in Würzen und das daraus berechnete Verhältnis von Zucker zu Nichtzucker wertlos. Im allgemeinen sprächen die Erfahrungen gegen die Existenz wohl charakterisirter Maltodextrine. (Z. f. ges. Brauw. 1892, 57, 69.)

H. Fischer (Allg. Z. f. Bierbr. 1892, 33) empfiehlt das Schneider'sche Patentfarbmalz.[1])

E. Prior fand die Ansicht von Ott bestätigt, dass die Acidität der Würze und des Bieres vornehmlich durch primäre Phosphate bedingt wird. Eine eigentliche Neutralisation von Würze, Wein und Bier mit Natronlauge ist nicht möglich, da aus den secundären Phosphaten wieder primäre entstehen. Prior entfernt deshalb die Phosphate durch Fällen mit Aetheralkohol, bestimmt im Filtrat die flüchtigen Säuren durch Destillation nach Landmann, im Rückstande die nicht-flüchtigen. (Bayr. Br. Journ. 1892, 467; Rep. Chem. Z. 1892, 79.)

Analysen braunschweigischer Biere gab Frühling. (Z. angew. Ch. 1891, 665.)

Zum qualitativen Nachweis des Invertin's im Bier schlug A. Bau folgende Methode vor: 50 cbcm Bier, welches nicht hefetrübe sein darf, werden mit 50 cbcm einer 5—10proc. Rohrzuckerlösung einige Stunden bei Zimmertemperatur digerirt. (Lösung A.) Die gleiche Menge Bier wird aufgekocht, nach dem Abkühlen mit 50 cbcm Rohrzuckerlösung versetzt und ebenso behandelt wie A. (Lösung B.). Nach beendigter Digestion werden die Flüssigkeiten auf 250 cbcm gebracht, und davon 25 cbcm zur Reduction mit Fehling'scher Lösung verwandt. Eine Differenz A—B ist der Beweis der Gegenwart von Invertin. (Wochenschr. f. Br. 1892, 193.)

Eine Prüfung des Bieres durch Anstellen mit frischer Hefe schlug Brew. Trade Rev. (December 1891) vor. — In 15 Bierproben von 61 konnte Fischer einen Kupfergehalt constatiren. (Jahresber. d. chem. Untersuchungsamtes Breslau 1891).

Zum Nachweise von Antisepticis in einem Biere, welches, sterilisirt und mit *S. cerevisiae* geimpft, keine Hefenentwicklung zeigte, wurde dasselbe von Ellion mit Aether ausgeschüttelt, um das Antisepticum zu entfernen, wiederum sterilisirt und nochmals geimpft, worauf bei 25° eine sehr üppige Hefenentwicklung beobachtet wurde. (Z. angew. Ch. 1891, 241.)

Ueber die Zusammensetzung von frischen Biertrebern bei verschiedenen Bedingungen ihrer Gewinnung berichtete Behrend. Eine weit getriebene Auslaugung vermehrt die Extractausbeute und die procentische Menge an wertvollen Proteinsubstanzen in den Trebern. Die Stickstoffsubstanz in denselben besteht fast ausschliesslich aus wahrem Protein. Von den eingemaischten Bestandteilen des Malzes blieb in den Trebern zurück: Trocken-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 305.

substanz: ca. 1/3 Proc., Rohprotein: ca. 3/4 Proc., Rohfett: ca. 1/5 Proc., stickstofffreie Extractstoffe: ca. 1/5 Proc., Gesamtasche: ca. 2/3 Proc., Phosphorsäure: ca. 3/5 Proc., Kali: 1/11—1/12 Proc. Rohprotein und Rohfett, die wichtigsten Nährstoffe, bleiben also in den Futterrückständen in grösster Menge; auch die Phosphorsäure bleibt in denselben bis zu 60 Proc. (D. Bierbr. 1891, 19, 20.) Rich. Jos. Meyer.

Statistik.

1. Ein- u. Ausfuhr im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1891 die		im Jahre 1890 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Bier aller Art, auch Meth . . .	331 943	746 351	270 609	774 529
„ Hopfen	18 172	98 562	13 520	119 440
„ Gerste	7 260 701	38 992	7 349 670	64 251
„ Malz (gemalzter Gerste und gemalztem Hafer)	650 433	10 307	727 601	10 367

2. Einnahme vom Bier im Brausteuergebiet 1890/91.

Etatsjahr	Bruttoertrag der Brausteuer im Brausteuergebiet	Eingangszölle von aus dem Auslande eingeführtem Bier	Uebergangsabgaben von dem aus Süddeutschland zugeführten Bier	Bruttoertrag der Steuer und des Zolls Spalte 2—4	Rückvergütungen für ausgeführtes Bier	Nettoertrag der Steuer und des Zolls		Steuerertrag auf 1 hl
						im Ganzen (Spalte 5 minus 6)	auf den Kopf	
	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	ℳ	ℳ
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1890/91	26 040·0	985·3	3 350·1	30 375·4	135·7	30 239·7	0·79	[1]) 0·81
1889/90	25 838·1	819·9	3 163·3	29 821·3	172·4	29 648·9	0·78	0·80

3. Einnahme von Bier in den einzelnen deutschen Steuergebieten für das Etatsjahr 1890/91.

Brausteuergebiet		Bayern		Württemberg		Baden		Elsass-Lothringen	
im Etatsjahre	Gesamt-Einnahme vom Bier	im Kalenderjahre	Gesamt-Einnahme vom Bier	im Etatsjahre	Gesamt-Einnahme vom Bier	im Steuerjahre (1. December bis 30. November)	Gesamt-Einnahme vom Bier	im Etatsjahre	Gesamt-Einnahme vom Bier
	1000 ℳ		1000 ℳ		1000 ℳ		1000 ℳ		1000 ℳ
1890/91	30 239·7	1890	30 893·2	1890/91	8 653·0	1890	5 527·1	1890/91	2 303·9
1889/90	29 648·9	1889	33 216·6	1889/90	8 502·3	1889	5 373·3	1889/90	2 076·2
Die Bierabgaben stellen sich pro Kopf der jeweiligen Bevölkerung:									
	auf ℳ		auf ℳ		auf ℳ		auf ℳ		auf ℳ
1890/91	0·79	1890	5·53	1890/91	4·25	1890	3·34	1890/91	1·44
1889/90	0·78	1889	5·99	1889/90	4·18	1889	3·30	1889/90	1·32

[1]) Im Vergleich hierzu stellte sich der Steuerertrag auf 1 hl Bier: in Bayern im Kalenderjahre 1890 zu 2·53 ℳ, in Württemberg 1890/91 zu 2·43 ℳ und in Elsass-Lothringen 1890/91 zu 2·24 ℳ; in Baden wird derselbe dem Uebergangssteuersatze entsprechend zu 2·20 ℳ angenommen.

4. Biergewinnung im Brausteuergebiet und in den übrigen deutschen Staaten.

Etatsjahr[1]	Biergewinnung der einzelnen Steuergebiete					Auf den Kopf der jeweiligen Bevölkerung entfallen				
	Brausteuergebiet	Bayern[1]	Württemberg[1]	Baden[1]	Elsass-Lothringen	im Brausteuergebiet	in Bayern	in Württemberg	in Baden	in Elsass-Lothringen
	1000 hl	1000 hl	1000 hl	1000 hl	1000 hl	l	l	l	l	l
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1890/91 . . .	32 189·4	14 283·5	3 419·1	1 631·0	797·8	85	258	168	100	51
1889/90 . . .	32 279·5	14 427·0	3 507·9	1 678·8	836·7	84	258	172	102	52

5. Biergewinnung im Deutschen Brausteuergebiet[2] im Etatsjahr 1890/91.

Zoll- und Steuer-Directivbezirke	Zahl der im Betrieb gewesenen Brauereien	Darunter gewerbliche Brauereien	Menge der verwendeten steuerpflichtigen Braustoffe		Menge des gewonnenen Bieres				Zur Herstellung von 1 Hektoliter Bier wurden durchschnittlich neben einander verwendet	
			Getreide	Surrogate[3]	obergäriges	untergäriges	zusammen		Getreide und Reis	Surrogate
							1000 hl	auf den Kopf l	kg	kg
			t	t	1000 hl	1000 hl				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Dirbz. Ostpreussen .	239	225	23 468	147	313·3	622·2	935·5	48	25·18	0·06
„ Westpreussen	101	101	13 751	108	161·7	464·5	626·2	44	22·07	0·06
„ Brandenburg	573	570	96 556	3 125	1 817·0	2 928·6	4 745·6	116	20·35	0·65
„ Pommern . . .	321	177	13 014	96	122·9	531·3	654·2	43	19·92	0·12
„ Posen	161	161	8 597	55	191·1	285·8	476·9	27	18·04	0·10
„ Schlesien . . .	837	836	45 515	181	1 026·5	1 620·3	2 646·8	63	17·20	0·07
„ Sachsen	624	612	44 911	474	605·8	1 860·0	2 465·8	100	18·23	0·18
„ Schleswig-Holstein . . .	676	403	22 414	473	264·1	991·6	1 255·7	100	17·93	0·29
„ Hannover . .	465	321	22 995	216	143·6	1 027·4	1 171·0	51	19·76	0·06
„ Westfalen . .	690	680	48 702	144	87·7	2 080·0	2 167·7	82	22·53	0·09
„ Hess.-Nassau	374	373	36 045	57	24·6	1 656·7	1 681·3	103	21·45	0·02
„ Rheinland . .	1 071	1 053	75 673	2 034	899·3	2 779·8	3 679·1	78	21·07	0·05
Hohenzollern	234	233	2 770	8	5·2	115·5	120·7	182	23·01	—
Zusammen Preussen	6 366	5 745	454 411	7 118	5 662·8	16 963·7	22 626·5	75	20·20	0·20
Königr. Sachsen . . .	749	749	67 617	565	1 834·0	2 324·0	4 158·0	119	16·30	0·10
Hessen	214	214	23 149	192	0·7	999·9	1 000·6	101	23·32	0·00
Mecklenburg	392	111	6 514	252	121·7	286·6	408·3	60	16·38	0·19
Thüringen einschl. Allstedt	935	925	43 951	52	259·1	1 879·5	2 138·6	152	20·55	0·02
Oldenburg	83	81	2 870	35	29·7	117·8	147·5	53	19·57	0·12
Braunschweig	75	75	9 003	42	24·2	434·9	459·1	114	19·66	0·05
Anhalt	74	74	6 171	95	92·5	231·8	324·3	120	19·03	0·29
Lübeck	31	30	2 079	82	35·7	67·7	103·4	128	20·11	0·79
Bremen	18	18	3 634	293	24·7	171·0	195·7	109	20·16	0·89
Hamburg	32	32	11 225	639	242·1	475·4	717·5	117	15·70	0·83
Zusammen Deutsches Reich	8 969	8 054	630 624	9 365	8 327·2	23 952·3	32 279·5	84	19·64	0·19
Im Jahre 1889/90 . .	9 275	8 352	632 641	7 117	8 989·3	23 200·1	32 189·4	85	19·72	0·16

[1]) Für das Brausteuergebiet und Elsass-Lothringen Kalender- bezw. Etatsjahre; für Bayern Kalenderjahre; für Württemberg Etatsjahre; für Baden Steuerjahre (1. December bis 30. November).

[2]) Betriebe, in denen Bier lediglich als steuerfreier Haustrunk bereitet wird, sind nicht berücksichtigt.

[3]) Darunter Reis 1890/91: 3 259 t, 1889/90: 2 065 t.

6. Bierverbrauch in den deutschen Steuergebieten.

Etatsjahre	Berechneter Verbrauch überhaupt 1000 Hektoliter: Brausteuergebiet	Bayern	Württemberg	Baden	Elsass-Lothringen	Deutsches Zollgebiet (einschl. Luxemburg).	Berechneter Verbrauch auf den Kopf Liter: Brausteuergebiet	Bayern	Württemberg	Baden	Elsass-Lothringen	Deutsches Zollgebiet (einschl. Luxemburg).
1890/91	33 769	12 332	3 522	1 688	1 021	52 433	87·8	221·2	173·0	103·2	63·7	105·8
1889/90	33 490	12 316	3 434	1 642	930	51 911	88·5	222·1	169·0	100·9	59·1	105·8

XXVII. Spiritus.

1. Rohmaterialien und Allgemeines.

Nach J. Wortmann scheint der Diastase keine eigentliche physiologische Bedeutung zuzukommen; sie nimmt an der Auflösung des Stärkemehls nur einen geringen, vielfach gar keinen Anteil, die Umwandlungen desselben sollen meist durch die directe Vermittelung des Protoplasmas erfolgen. (Botan. Z. 48, 581; nach Wochenschr. f. Br. 1891, 931.)

Nach E. Kramer stellt die Nassfäule der Kartoffeln einen Zersetzungsvorgang dar, welcher durch eine Buttersäuregärung verursachende Bacterie hervorgerufen wird. Die Einwanderung derselben findet durch die Rindenporen statt. Ihre Vermehrung vollzieht sich nur bei Luftzutritt und wird durch Nässe befördert; aus Dextroselösungen wird Buttersäure und Kohlensäure gebildet. In eiweisshaltigen Flüssigkeiten tritt unter Bildung von Ammoniak, Methylamin und Trimethylamin eine faulige Gärung ein. Stärke und Cellulose werden von der Bacterie nur schwer angegriffen. Sind die Kartoffeln einmal inficirt, so bilden sie auch für andere Bacterien einen geeigneten Nährboden. (Oesterr. landw. Centralbl. 1891, 11.)

G. Marck empfahl gegen die Kartoffelkrankheit Bespritzen mit einer Kupfersulfatkalkmischung. (Oesterr. Z. f. Zuckerind. 1891, 229, 253.)

Maercker hob hervor, dass die neuen erfolgreichen Kartoffelsorten (Blaue Riesen etc.) starke Düngung vertragen. (Z. Spir. 1892, 64.)

Eine Maschine zum Zerkleinern und Zerquetschen von Obst, Beeren und dergl. hat E. Reckzeh angegeben im D. P. 61183.

Heinzelmann bespricht die Verwendung von grünen Erbsen für sich, wie als Zumaischmaterial (mit Kartoffeln) zur Spiritusfabrikation. Auch zur Hefebereitung wurde Erbsenmaische mit Erfolg verwendet. Die Ausbeute bei reinen Erbsenmaischen betrug über 60 Liter-Proc. Alkohol pro kg Stärke. 1 Ctr. der schlechten Erbsen verwerteten sich etwa auf 2·72 Mk. Bei der

Vergärung trat ziemlich lebhafte Schaumgärung auf, der gewonnene Alkohol hatte ein angenehmes Aroma. Die Schlempe wird vom Vieh sehr gern genommen; sie repräsentirt ziemlich den $2^1/_2$fachen Futterwert der Maisschlempe namentlich bezw. des Proteingehaltes und ist dementsprechend von günstigem Einflusse auf die Milchproduction. (Z. Spir. 1891, 141.) Von anderer Seite wurden mit Erbsen dieselben günstigen Erfahrungen gemacht, nur zeigte sich beim alleinigen Vermaischen dieses Materiales eine derartige Schaumgärung, dass ein beträchtlicher Teil der Hefe verloren ging. (Z. Spir. 1891, 176.)

Aus Rüben wird nach Rivière und Bailhache (Journ. soc. nat. agric. 1891; D. Zuckerind. 1891, 681) reiner Alkohol auf folgende Art gewonnen: Rübensaft von 1·065—1·069 spec. Gew. wird behufs Ausscheidung der Eiweissstoffe mit Kalk behandelt, gekocht, filtrirt, mit Schwefelsäure angesäuert, bei 125° sterilisirt und mit einer Rommier'schen reinen Weinhefe (s. unter „Wein") zur Gärung gebracht. Dieselbe ist in 15 Tagen beendigt. Die klare Flüssigkeit wird sorgfältig von der Hefe abgegossen und zweimal destillirt. Man erhält so einen wohlschmeckenden Alkohol von 50—55°.

2. Maischen und Kühlen.

Bei dem Zerkleinerungsapparat für Maischmaterialien von E. Schulz in Selchow wird der aus dem Henze-Dämpfer kommende Kartoffelbrei auf seinem Wege zum Vormaischbottich durch zahlreiche Löcher einer runden Scheibe hindurchgepresst, welche gleichzeitig ein Lager für eine Welle bildet, die in schnelle Rotation versetzt werden kann. Das durch die Scheibe hervorragende Ende der Welle trägt ein Doppelmesser, dessen Schneiden über die Löcher der Platte mit grosser Geschwindigkeit hinweglaufen und die feinen Stralen des Breies in sehr kleine Teilchen zerschneiden, wobei auch jede Zelle zerrissen und ihr Inhalt frei wird. (D. P. 60393.)

Ueber einige Abänderungen an den Dämpfevorrichtungen, welche bei der Verarbeitung von Mais zur Erzielung guter Resultate erforderlich sind, berichtete Dams (Z. Spir. 1891, 348), ferner Siegler (ib. 1891, 357, 364). Nach Dams ist das Dämpfen des geschrotenen Mais nicht empfehlenswert.

Nach L. Mandl in Budapest wird das Rohmaterial, event. unter Zusatz von Wasser, bei einer dem Druck der Atmosphäre entsprechenden Temperatur mittelst Wasserdampfes erhitzt bezw. gedämpft, darauf mittelst gespannter Luft während 2—4 Stunden unter einen Druck von 4—5 Atmosphären gestellt und sodann ausgeblasen. Während das Rohmaterial dem Luftdrucke ausgesetzt ist bezw. ausgeblasen wird, hält man dasselbe annähernd auf Siedetemperatur dadurch, dass man entweder die erforderliche Dampfmenge zuführt oder die zur Erzeugung des Druckes eingepresste Luft auf ungefär 110° C. erhitzt. (D. P. 57424.)

Die Herstellung extrem dicker Maischen, deren Aufschliessung und *Vergärung* besprach Heinzelmann. Ausser besonderen maschinellen Einrichtungen

richtungen sind für diesen Zweck sehr stärkereiche Rohmaterialien, gemahlenes Weizenmalz und Mais, erforderlich. (Z. Spir. 1891, 380.)

Wittböfer, Methoden des Zumaischens von Mais beim Mangel an Kartoffeln resp. der Verwendung stärkearmen Materiales (ib. 308, 316).

Zur Anreicherung der Maismaischen mit stickstoffhaltigen Nährstoffen wurden in Z. Spir. 1892, 26, folgende Vorschläge gemacht: 1. Zusatz von Roggenschrot oder Roggenmalz. 2. Zumaischen von Kartoffeln. 3. Zumaischen von Lupinen.

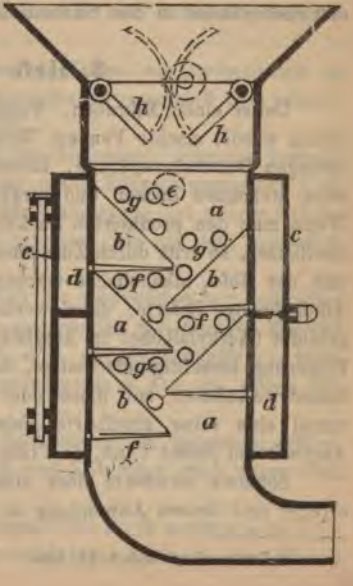
Nach Mann wird durch Zumaischen von Lupinen zum Mais die Ausbeute nicht wesentlich vermehrt. (Z. Spir. 1892, 42.)

Fig. 132.

Der Vormaischapparat von A. Meyer in Paderborn besteht aus zwei Teilen, welche sich um das Scharnier *s* (Fig. 132) drehen lassen und somit bei Lüftung der Verschlüsse v^1 und v^2 ein selbstthätiges Oeffnen der Wasserzuflusscanäle bezw. der von *s* aus mit Wasser gespeisten Kammer *mm* ermöglichen. Ueber die Glocke *k*, welche durch Stege *ll* an der einen Hälfte des Apparates befestigt ist, fällt das Schrot in den Vormaischer und wird von der Kammer *m* aus mit Wasser vermischt. (D. P. 57016).

In dem Cylinder *a* des Vormaischers von O. Münch in Frankfurt, welcher mit einem Mantel *c* umgeben ist, sind die schrägen Bleche *b* angebracht, auf welchen das Schrot herabgleitet. In den durch den Mantel *c* und Cylinder *a* gebildeten Zwischenraum *d* tritt das Wasser ein und spritzt durch die Röhrchen *f* in die Mitte des Cylinders, während gleichzeitig durch die Löcher *g* das Wasser an der inneren Wandung des Cylinders herab und auf die Bleche *b* rieselt, so dass eine vollkommene Befeuchtung des durch die Klappen *h* zugebrachten Schrotes stattfindet. Zur bequemen Reinigung sind Cylinder *a* und Mantel *c* aufklappbar. (D. P. 56001.)

Fig. 133.



Delbrück betonte die Wichtigkeit der Maischtemperatur für die Desinfection der Maischen. Eine Maischtemperatur von 52° vermag die Spaltpilze ohne Anwendung von Antisepticis genügend zu schwächen. Arbeitet

man bei niedrigerer Temperatur, so muss die Maische um so länger zum Verzuckern stehen bleiben, damit derselbe Effect erreicht wird. Die Endtemperatur darf aber um so höher sein, je langsamer die Maischtemperatur steigt. Je ausgedehnter die Maischzeit, um so sicherer die Abtötung der Spaltpilze. (Z. Spir. 1892, 80.)

Gelegentlich einer Preisbewerbung zur Herstellung des besten Malzes ergab die Untersuchung der Proben nach Haydock: 1) Der Diastasegehalt des Hafermalzes ist i. a. weit geringer als der des Gerstenmalzes. 2) Die aus den leichtesten Gersten hergestellten Malze waren durchschnittlich die wirksamsten; es sind daher zur Bereitung von Brennereimalz die leichten Gersten den schweren vorzuziehen. 3) Die diastasereichsten Malze waren diejenigen, bei denen der Blattkeim die Länge des Kornes nicht übertraf. Bei der Entwicklung der Wurzelkeime kommt es nicht auf die Länge an (vergl. unter „Bier", Absch. „Mälzen u. Darren"), sondern auf den Gehalt derselben an Trockensubstanz. 4) Mit wachsendem Stickstoffgehalt nimmt auch die verzuckernde Kraft des Malzes zu. 5) Bei sehr verschiedenen Mälzereiverfahren wurden Malze von gleich vorzüglicher Qualität erzeugt. (Z. Spir. 1892, 64.)

Rotirende Rohrspirale für Maisch- und Kühlapparate von O. Hentschel in Grimma. (D. P. 61590.)

Der Entschaler für Maische von Joh. Hampel in Dresden saugt die treberhaltige Maische aus dem Vormaischbottisch, enttrebert dieselbe an einem Siebcylinder, drückt die Treber aus dem Siebcylinder durch eine untere Oeffnung in den Treberbehälter und die enttreberte Maische durch den Siebcylinder in den Gärbottich. (D. P. 60878.)

3. Hefe und Gärung.

Ueber einen Mikroben, welcher aus Pariser Wasserleitungswasser erhalten wurde, machte Perdrix Mitteilungen. Derselbe veranlasst in Zuckerlösungen Buttersäuregärung, invertirt Stärke rasch zu einem der Glucose nahe stehenden Zucker und vergärt diesen dann ebenfalls zu Buttersäure. Wenn man den producirten Zucker mit Hefe vergären lässt, ohne vorher zu sterilisiren, so tritt durch Zusammenwirkung beider Organismen, des Bacillus und der Hefe, alkoholische Gärung ein, welche 90 Proc. der theoretischen Alkoholmenge lieferte; dabei werden stets grössere Mengen Amylalkohol gebildet (Aethylalkohol zu Amylalkohol = 3 : 1). Dieser Umstand lässt die Folgerung berechtigt erscheinen, dass die Bildung des Amylalkohols in den Industriealkoholen auf diese oder ähnliche Bacterien zurückzuführen ist, zumal eine reine sterilisirte Maische mit Reinhefe vergoren keine Spur Amylalkohol liefert (Ann. de l'Inst. Past. 1891 No. 5).

Schrohe berichtete über einen 18proc. Alkohol ergebenden Gärungserreger und dessen Anwendung in den japanischen Sakè-Brauereien.[1]) Der-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 313.

selbe ist im Koji, einem in Japan verbreiteten Handelsartikel, enthalten, welcher aus gedämpftem, von der Kleie befreitem Reis durch Aussaat der Sporen des „Moyashi-Pilzes" erzeugt wird. Koji soll Stärke direct invertiren und vergären und liefert in den japanischen Brauereien, unter gleichzeitiger Anwendung von „Motoh", welches aus Reis, Koji und Wasser hergestellt wird, ein sehr alkoholreiches Reisbier. Ein amerikanisches Patent (411231) beschreibt die Anwendung von Motoh und Koji, ev. mit Hefe zusammen zur Herstellung beliebig alkoholreicher Flüssigkeiten bis zu einem Maximum von 18 proc. Alkohol (Z. Spir. 1891, 96).

Nach Biernacki besitzen alle Antiseptica, besonders in kleinen Dosen, die Eigenschaft, die Alkoholgärung zu beschleunigen und zu verstärken, und zwar scheinen die organischen Körper in dieser Beziehung wirksamer zu sein als die anorganischen. Bei ersteren scheint die antiseptische Kraft sich mit der Anzahl der Kohlenstoffatome zu steigern, während sie mit steigender Anzahl von Hydroxylgruppen abgeschwächt wird. Die Combination verschiedener Mittel verstärkt ihre antiseptische Wirkung; der grösste Effect wird erreicht durch eine Combination organischer mit anorganischen Körpern (Arch. Phys. 1891, 112).

Linossier hat die antiseptische Wirkung der schwefligen Säure auf einige niedere Pilze, besonders auf die alkoholischen Hefen, studirt. Die sehr energischen antiseptischen Eigenschaften des Giftes werden durch Zusatz von Schwefelsäure noch verstärkt. Uebrigens hängt die Widerstandsfähigkeit der btr. Organismen von ihrer Natur, von der Einwirkungsdauer, sowie von der Temperatur und der chemischen Beschaffenheit des Mediums ab, in welchem die Einwirkung stattfindet (Ann. de l'Inst. Past.; Wochenschr. f. Br. 1891, 445).

Bei der Anwendung von schwefligsaurem Natron als Antisepticum in gärenden Maischen wurde das Auftreten von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure beobachtet (Z. Spir. 1891, 268).

Nach Heinzelmann erhält man mit dem bedeutend billigeren doppeltschwefligsaurem Kalk einen Rohspiritus, der weder Schwefelwasserstoff noch schweflige Säure enthält. Bezüglich der Herabminderung der sauren Nebengärung wurden ebenso günstige Resultate erhalten, wie mit dem schwefligsauren Natron (Z. Spir. 1891, 95).

Nach den Erfahrungen von Dams kann die Anwendung von schwefligsaurem Kalk nur da von Nutzen sein, wo ungesundes und fauliges Material verarbeitet werden muss, oder wo es an dem nötigen Dampfdruck fehlt, um den Kartoffeln einen Ueberdruck von mindestens 4 Atm. zu geben (Z. Spir. 1891, 134).

G. Tietze hat constatirt, dass bei Anwendung von doppeltschwefligs. Kalk die eisernen und kupfernen Bleche und Kühlrohre stark angegriffen wurden (Z. Spir. 1891, 142).

Nach Brauer hat der doppeltschwefligs. Kalk stark antiseptische Wirkung, vermindert die Säurebildung und vermehrt die Ausbeute an Alkohol

bei Verarbeitung schlechter Maischmaterialien, wenn auch ein normaler Betrieb in letzterem Falle nicht zu erreichen ist. Die Metallgeräte werden stark angegriffen. Die Schwefelwasserstoffentwicklung ist gering (Z. Spir. 1891, 160). Ueber günstige Erfahrungen mit schwefligs. Kalk s. auch Z. Spir. 1891, 201.

Goerner berichtete über ein Verfahren, die gärungsstörenden Organismen der Spiritusfabrikation durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff zu töten und dadurch absolut reine Alkoholgärungen ohne Säurebildung zu erzielen. In dieser Richtung sind in deutschen Brennereien mit dem Goerner'schen Verfahren bereits günstige Erfahrungen gemacht worden (Z. Spir. 1891, 396; 1892, 1).

Nach einer Mitteilung der Société générale de Maltose leiden die Metallgeräte bei Anwendung des Flusssäureverfahrens nicht (Z. Spir. 1891, 154).

O. Hentig glaubt, dass die Anwendung von Flusssäure zur Desinfection von Brennereiräumen und Geräten die Patentansprüche der Soc. ges. de Malt.[1]) nicht verletze; wogegen die Gesellschaft protestirte. (Z. Spir. 1891, 356.) In Bayern sind mit dem Flusssäureverfahren günstige Erfolge erzielt worden.

E. Effront hat seine Versuche über den Einfluss der Flusssäure und der Fluoride auf das Wachstum und die Wirksamkeit der Hefe fortgesetzt: Während eine Dosis von 5·5 mg Flusssäure pro 100 cbcm Flüssigkeit die Thätigkeit der Hefe vollständig aufhebt, wächst die Wirksamkeit des Fluorkaliums bis zu einer gewissen Grenze (5·5 mg pro 100 cbcm) und lässt dann nach. Die Fluoride und die Flusssäure wirken je nach dem Medium verschieden auf die Hefe ein; man kann z. B. die Fluoridzugabe mit ausgezeichnetem Resultate bis auf 50 mg steigern, wenn man einen Ueberschuss von Nahrungsmitteln zusetzt. Die beste Wirkung wird erzielt, wenn man ungenügende Hefemengen anwendet. (Bull. soc. ch. **5**, 7). Andere Versuche betrafen die numerische Vermehrung bezw. Verminderung der Hefezellen unter dem Einflusse der Fluoride und ergaben jedesmal eine erhebliche Vermehrung in der Anzahl der Zellen, so lange die zugesetzte Fluoriddosis nur 1—2 mg betrug, dagegen eine bedeutende Verminderung bei Anwendung von 20—30 mg; trotzdem lieferte auch diese Maximaldosis noch einen guten Ertrag an Alkohol. Bei Gärungen mit der unter dem Einfluss von Fluorid gebildeten Hefe in Maiswürze konnte bei Zusatz von 0·5—1 g Hefe eine erhebliche Besserung der Alkoholausbeute constatirt werden. (Monit. scientif. 1891, März; nach Z. f. ges. Brauw. 1891, 449.) Ferner wird die Wirkung der Fluoride mit dem Säuregrade der Maische erhöht, während sie in neutralen Maischen gleich Null ist. Die günstigste Temperatur zur Erzielung der höchsten Wirkung liegt zwischen 50 und 60° C., doch lässt sich durch Vermehrung der Fluoridzugabe dieselbe Wirkung bei niedrigerer Temperatur erreichen. Während die Flusssäure bei der Vergärung reiner Zuckerlösungen nachteilig wirkt, steigert sie in Malzwürzen das Wachstum

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 332.

der Hefezellen und zwar sind es hauptsächlich die Phosphate, namentlich das phosphorsaure Kali, welche die Einwirkung der Fluoride im günstigen Sinne beeinflussen; auch der Säuregehalt der Malzwürzen ist in dieser Beziehung von Wichtigkeit. Vergl. auch unter „Bier" den Abschnitt: „Bacterien, Hefe, Gärung." (Monit. scientif. Februar 1892. Z. Spir. 1892, 72.) Schlinke hat mit Erfolg versucht Hefe unter Zusatz von Flusssäure ohne Milchsäure zu züchten. (Z. Spir. 1892, 95.)

Nach Delbrück sind die Pilzgifte (CS^2, SO^2, HFl etc.) nur dann wichtig, wenn eine zu niedrige Maischtemperatur angewendet wird (vergl. S. 281), da Versuche von Lafar und Hanow erwiesen haben, dass eine geordnet gehandhabte Maischtemperatur eine so vollkommene Abschwächung der Spaltpilze hervorbringt, dass die Maische, mit spaltpilzfreier Hefe angestellt ohne Entwicklung von Spaltpilzen und Säure vergärt. In gut geleiteten, der Infection wenig unterliegenden Brennereien werden durch Zusatz von Flusssäure nur sehr geringe Mehrerträge, unter Umständen Mindererträge hervorgebracht, dagegen rentirt sich dieselbe in der Infection ausgesetzten Brennereien. Unter ungünstigen Verhältnissen ist die Flusssäure zweifellos das stärkste Pilzgift. (Z. Spir. 1892, 64.)

Der Verein der Spiritusfabrikanten hat in Verbindung mit der Versuchs- und Lehrbrauerei Berlin eine Hefereinzuchtanstalt errichtet, in welcher täglich bis 125 kg Reinhefe hergestellt werden können.

Ueber Hefereinzucht in Rücksicht auf die Spiritusindustrie s. A. Bau (Z. Spir. 1892, 50).

Nach dem Verfahren von C. Fung und N. v. Balogh wird den Maischen, Teigen, Würzen u. dgl., welche mittelst Hefe in Gärung versetzt werden sollen, zur Verhinderung von Spaltpilzgärungen Glycerinphosphorsäure zugesetzt. Auf Zusatz der letzteren werden die Kalk-, Magnesia- und Eisenoxydverbindungen nicht ausgefällt. (D. P. 57865.)

Zur Vermehrung der Hefenbildung und zur besseren Vergärung von Maischen setzt J. Hradil der Maische oder dem Hefengut einen Pflanzenschleim zu, welcher mit Wasser einer Quellung unterliegt oder eine Gallerte bildet. (D. P. 58159.)

Nach E. Riss geht in der Praxis auf je 100 hl pro Jahr mindestens 1 hl absoluter Alkohol durch Verdampfen bei der Gärung verloren. (Z. Spir. 1891, 148.)

Die bewegliche Bottichkühlung nach dem Verfahren von Hesse[1]) verhindert nach Z. Spir. 1891, 134 nicht das Uebersteigen der Maische bei der Schaumgärung. Nach Mankiewicz sind in dieser Richtung mit dem Apparate von Granzow[2]) gute Erfolge erzielt worden. (Z. Spir. 1891, 134.) Koser empfahl den Maischbewegungsapparat von Gomolka (Z. Spir. 1891, 148); ebenso Lugschütz und Rast (Z. Spir. 1891, 154, 167). Nach Brauer ist es zur zweckmässigen Durchführung der beweglichen Gärbottichkühlung

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 12, 313. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 333.

erforderlich, dass die Windungen der Kühlschlangen in einer Ebene liegen, und dass die Schlangen beim Aufwärtsbewegen vollständig aus der Maische herausgehoben werden. (Z. Spir. 1891, 193.) Ein selbstthätiges Rührwerk beschrieb Greulich in Z. Spir. 1891, 208. W. Koser hat einen beweglichen Winkelkühler mit Dampf- oder Wasserbetrieb construirt, welcher den ganzen Bottich gleichmässig durchrührt und eine Reduction des Steigraumes auf 6 bis 7 cm ermöglicht. (Z. Spir. 1891, 323.) Siegler hat mit einer mechanischen Kühlanlage mit Kettenzug gleich günstige Resultate erzielt. (Z. Spir. 1891, 332.)

Chemisch-biologische Studien über das Wachstum und die Gärungsproducte verschiedener Hefen in verschiedenen Phasen ihrer Gärthätigkeit von Rayman und Kruis. (Mitt. d. Versuchsst. f. Spir. Ind. in Prag 1892, 1.)

4. Destillation und Reinigung des Spiritus.

Nach Huber muss bei der Rectification des Alkohols mit Niederdruck der Belag der Siebböden niedriger als bisher construirt und die Ueberlauflänge vergrössert werden, um die Stauhöhe geringer zu machen (Ber. Chem. Ind. Oesterr. 1891, 73).

Der Apparat von A. Bandholtz in Berlin zur Erzielung höchstrectificirten hochgradigen Sprits direct aus der Maische besteht aus einer Destillirblase mit besonderen Vorlagen, die den Zweck haben (in Verbindung mit einem Rohrsystem), eine Trennung von flüssigem und gasförmigem Alkohol herbeizuführen. Ferner sind im Zusammenhange mit einer Rectificationscolonne zwei übereinander befindliche Blasen angebracht. Für Entgeistigung des vom Rectificator abfliessenden Lutters ist ein besonderer kleiner Apparat aufgestellt (D. P. 58741).

Nach dem Verfahren von W. F. Haeck in Etterbeck wird die zu destillirende Flüssigkeit stufenweise auf bestimmte Temperaturen erwärmt und auf denselben jeweilig so lange erhalten, bis die bei denselben siedenden Verunreinigungen, z. B. Aldehyd, Aether, dampfförmig ausgetrieben und durch einen Kühler condensirt sind, wobei die mitgerissenen schweren flüchtigen Verunreinigungen, d. h. das Fuselöl in der Destillirsäule selbst condensirt und abgeleitet werden. Darauf wird mit der Destillation bezw. Rectification der gegorenen Flüssigkeiten begonnen. Die zur Ausführung dieses Verfahrens dienende Destillationssäule ist von einer mit einem Kalkwasserbehälter und einem Dampfkessel verbundenen Wasserkammer eingeschlossen, von welcher aus horizontale Röhren in die Destillirsäule hineinreichen (D. P. 57169).

Bei dem Destillir- und Rectificirapparat (Fig. 134) von Burkhardt in Stuttgart und Schüle in Hohenheim haben die als Arbeitsflächen in Betracht kommenden Wandungen der Hohlkörper *b* und *d* die Form von Schraubengängen, so dass die Hohlkörper in einander geschraubt werden können. Die zu destillirende Flüssigkeit gelangt durch das von Dampf umspülte Aufsteigrohr *f* in den eigentlichen Arbeitsraum, der durch die Wandungen der Hohl-

körper *b* und *d* begrenzt wird. Sie durchströmt während der Destillation in zickzackförmigem Weg den zwischen dem Hohlkörper *d* und dem Hohlkörper *b* bleibenden Zwischenraum und kann dabei entweder durch directen Dampf (z. B. aus der Dampfschlange *e*) oder indirect durch den mit Dampf erfüllten Heizkörper *d* oder auch auf beide Arten zugleich beliebig erhitzt werden. Die entwickelten Dämpfe müssen nun nach oben ebenfalls einen zickzackförmigen Weg durch die Flüssigkeit zurücklegen und werden in einen zweiten Apparat mit ebenfalls zickzackförmigen, schraubenartig in einander greifenden Arbeitsflächen eingeleitet, um dort rectificirt zu werden (D. P. 58790).

Fig. 134.

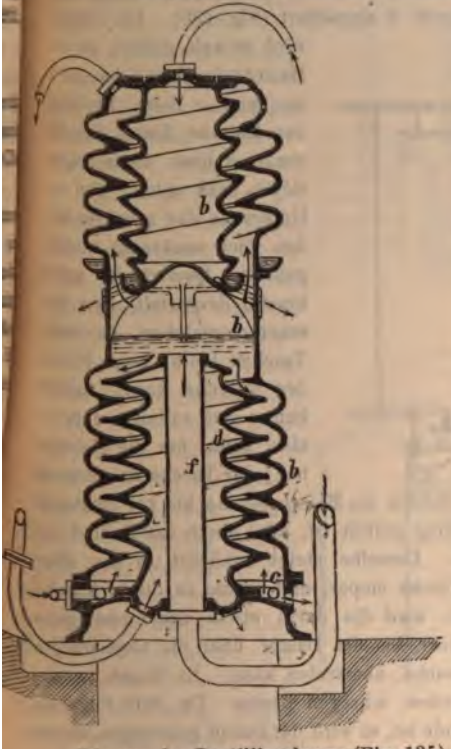
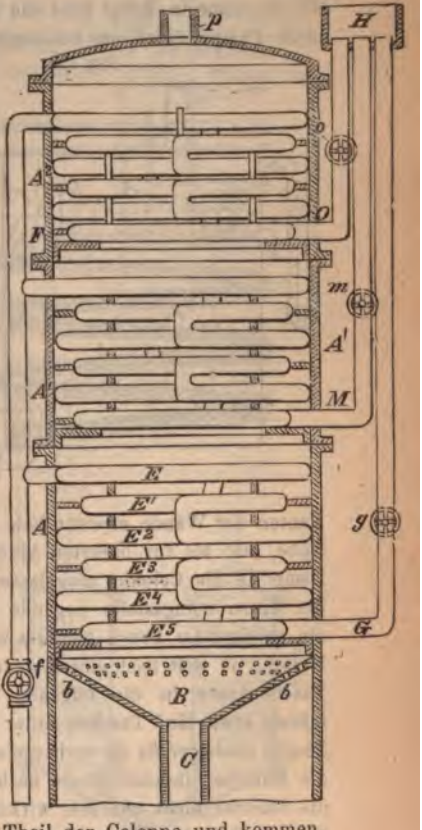


Fig. 135.

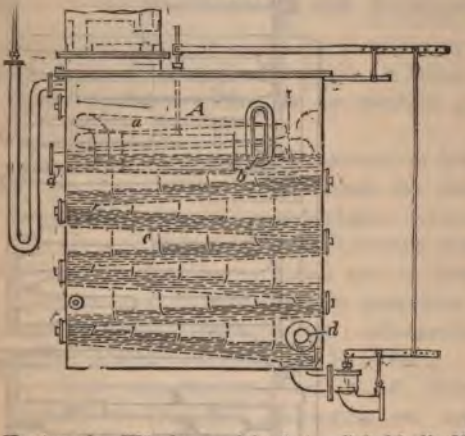


Die aus der Destillircolonne (Fig. 135) von Bolton in Cincinnati entweichenden Dämpfe gelangen zuerst in den untersten Theil der Colonne und kommen, nachdem sie durch die Perforationen *b* hindurchgezogen sind, mit den Spiralröhren $EE^1 \ldots$ der unteren Abteilung *A* in Berührung. Die Dämpfe streichen alsdann zwischen den einzelnen Rohren hindurch bezw. um dieselben herum durch die Spiralrohrabteilungen $A^1\,A^2$ und gelangen schliesslich, wesentlich

abgekült und von dem grössten Teil der Verunreinigungen befreit, nach dem Dampfableitungsrohr *p*. Das Condensat fliesst durch *C* ab. Während der Apparat in Betrieb ist, sind die Hähne *f g m o* entsprechend eingestellt, um den Durchfluss des Wassers nach dem Ablaufbehälter *H* durch die verschiedenen Spiralrohrabteilungen zu regeln; die Rohre der letzteren stehen abwechselnd mit ihren inneren und äusseren Enden mit einander in Verbindung. Das Wasser fliesst aus der Hauptzuleitung *F* in jede Abteilung besonders ein und aus jeder Abteilung wieder durch die Rohre *G M O* getrennt ab nach dem gemeinsamen Ablaufbehälter *H* (D. P. 57267).

In die Maischdestillircolonne für ununterbrochenen Betrieb von W. Paalzow in Reval wird die Maische mittelst eines Druckbehälters oder einer Pumpe durch das Schlangenrohr *a* eingeführt (Fig. 136). Die Colonne wird so weit gefüllt, bis die Maische in dem Schauglas *b* erscheint. Beim Einfüllen der Maische fliesst dieselbe zunächst über die schrägen Böden nach unten. Auf der Unterseite der schrägen Böden sind senkrecht niedergehende Querwände angebracht, dergestalt, dass Taschen *c* entstehen. In diesen Taschen bleibt beim Füllen der Colonne Luft, welche immer nur so lange entweichen kann, bis die Maische bei jeder Tasche die unteren Kanten der Wände erreicht hat. Sobald die Maischcolonne bis zur richtigen Höhe, also bis zur obersten Abteilung gefüllt ist, wird durch das Rohr *d* der Dampf in die Colonne eingelassen. Derselbe steigt zunächst in die über der Einströmungsstelle liegende Tasche empor, und sobald in dieser Tasche ein genügender Druck gebildet ist, wird die darin etwas emporgestiegene Maische so weit nach unten gedrückt, bis der Dampf über die abgerundete Taschenkante in die folgende Tasche übertreten kann. Es liegen zweckmässig etwa fünf Taschen unter jedem schrägen Boden. Da jede folgende Tasche niedriger als die vorhergehende ist, so wird der Dampf gezwungen, durch die Maische hindurch in die nächste Tasche zu strömen. Infolgedessen wird die Maische nicht nur sehr wirksam aufgekocht und entalkoholisirt, sondern die mit Dampf gefüllten Taschen erhitzen auch noch gleichzeitig die über ihnen auf den schrägen Böden ruhende Maische (D. P. 60490).

Fig. 136.

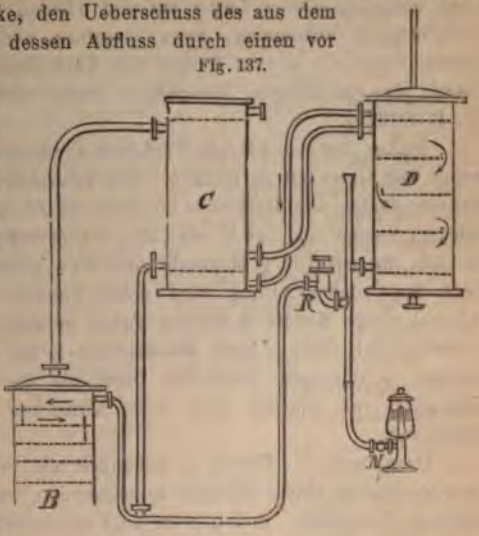


E. A. Barbet in Paris[1]) ordnet den Kühlapparat *D*, Fig. 137, auf gleichem

[1]) Techn.-chem Jahrb. 13, 337.

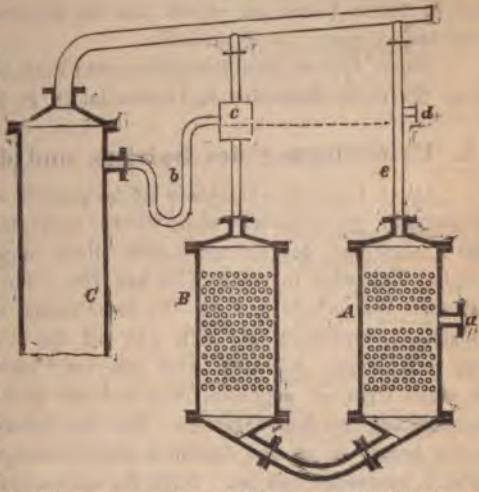
lt dem Condensator *C* an. Kühlapparat und Rectificator *B* sind e besondere Rohrleitung verbunden, in welche ein Ventil *R* ein- ist, zu dem Zwecke, den Ueberschuss des aus dem etenden Alkohols, dessen Abfluss durch einen vor irgefäss angeord- n *N* geregelt wird, ectificator zurück- Dadurch soll eine Regelmässigkeit nge der Rectifica- lt werden (D. P.

Fig. 137.



pparat zur Fusel- idung von R. ent von den beiden irenden gusseiser- ssen (Fig. 138) *A* hlung, *B* zur Er- des Lutters, indem agerechte Röhren w. warmes Wasser r Lutter tritt aus nperaturregulator tzen *a* in *A* ein, d *B* ganz an und esslich durch Sack- die Luttersäule *C*. el des zur Lutter- liessenden Lutters rweiterung *c* liegt er als der Stutzen r zum Ablauf des *e* angesammelten bestimmt ist. Der tter findet im Ge- weil einige Reihen reggelassen sind, n Raum für gleich- Ausbreitung. In-

Fig. 138.



lbe niedersinkt und sich immer mehr abkühlt, wird sein Gehalt an Form kleiner Bläschen zum grössten Teil ausgeschieden. Da das n geringeres specifisches Gewicht hat als der Lutter (es ist dies sogar

echn.-chem. Jahrb. 13, 335, 336.

rmann, *Jahrb. XIV.*

bei Siedetemperatur der Fall), so steigen die Oelbläschen in das Rohr *e*. Indem jedoch die Fuselbläschen die heisseste Schicht des Lutters durchdringen, lösen dieselben wieder Lutter auf und würden im Rohr *e* bei verminderter Concentration ankommen, wenn dieselben nicht oberhalb des heissesten Lutters durch die oberen Reihen von Kühlrohren, durch welche das Wasser zuerst, also bei kältester Temperatur läuft, wieder stark abgekühlt würden (D. P. 60399).

Villon hat verschiedene Verfahren angegeben, um Alkohole und Branntweine mit Ozon alt zu machen. Der Branntwein circulirt durch eine oder mehrere Säulen von Holz oder Steingut, in denen er mit Ozon in innige Berührung kommt und pro hl etwa 50 g Sauerstoff aufnimmt. Vorher empfiehlt es sich, ihn mit 100 g Magnesia und 10 g Gerbstoff pro hl zu versetzen. Nach der Ozonbehandlung wird durch Flanell und Papier filtrirt und der Alkohol einige Monate in Fässern ruhen gelassen (La lum. électr. 1891, Oct; Z. Spir. 1891, 397). Nach Wochenschr. f. Br. 1891, 706 lassen die bisherigen Erfahrungen sowol das Ozon wie das Wasserstoffsuperoxyd zur Reinigung von Spiritus und zum Altmachen von Spirituosen geeignet erscheinen.

Hasbrouck in Plainfield behandelt die erwärmten Flüssigkeiten mit Sauerstoffgas in einem luftdicht schliessenden, mit verkohlten Wänden versehenen Holzgefäss. In letzterem sind im rechten Winkel Arme angeordnet, welche bei der Drehung des Gefässes die zu behandelnde Flüssigkeit heben und in feiner Verteilung durch das im Behälter befindliche Sauerstoffgas zurückfallen lassen (D. P. 56305).

Einen Apparat zum Reifmachen von Branntwein giebt das Mechanical Sprit Maturing Syndicate in London im D. P. 58468 an.

5. Untersuchung des Spiritus und der Rohmaterialien.

Durch Bundesratsbeschluss ist festgestellt worden, dass als Liköre alle Branntweine zu behandeln sind, welche mehr als 3 Proc. Extract enthalten. Zur Feststellung des Extractgehaltes dient folgende Vorschrift (etwas gekürzt). Man wägt in einem Kölbchen 100 g der Flüssigkeit ab und dampft auf dem Wasserbade auf $^1/_3$—$^1/_4$ des Volums ein. Nachdem der Alkohol vollständig verdampft ist, füllt man auf der Waage wieder bis 100 g auf. Das verschlossene Kölbchen wird nun auf 17·5° abgekühlt, die Flüssigkeit in einen Cylinder gegossen, eine Spindel nach Brix eingesenkt, und die Spindelgrade werden abgelesen. Bei der Spindelung ist zu verfahren wie in der Anlage A. zu den Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetz unter 2 vorgeschrieben ist. Zeigt die entgeistete Flüssigkeit 3·0° Brix oder mehr, so ist der Branntwein als Likör zu betrachten. (Z. Spir. 1891, 208.)

Das Verfahren von Röse[1]) zur Bestimmung des Alkohols mit Kaliumpermanganat ist nach L. Grünhut unzuverlässig (Chem. Z. 1891, 847).

[1]) *Techn.-chem.* Jahrb. **13**, 340.

N. v. Lorenz hat die Alkoholformeln der auf Entgeistung beruhenden Methoden der Alkoholbestimmung von Korschelt, Reischauer und Tabarié einer rechnerischen Kritik unterworfen, dieselben auf eine allgemeine Fundamentalgleichung zurückgeführt und daraus sich ergebende einfache Formeln entwickelt. A.: Soll von einer nur Wasser, Alkohol und Extract haltenden Flüssigkeit angegeben werden, wie viel Volumprocente absoluten Alkohols in 100 Raumteilen derselben enthalten sind, so ermittelt man die Dichte bei jener Temperatur, für welche die zu Gebote stehende Alkoholtabelle gilt, entgeistet ein abgemessenes Volum, füllt dann mit Wasser auf das ursprüngl. Volum auf und bestimmt die Dichte der entgeisteten Flüssigkeit p bei derselben Temperatur. Nun rechnet man: $D_T = 1 + m - p$. Geht man mit D_T in eine Alkoholtabelle für Volumprocente ein, so zeigt die entsprechende Procentzahl direct Volumprocente absoluten Alkohols in 100 Raumteilen der untersuchten Flüssigkeit an. Steht nur eine Alkoholtabelle für Gewichtsprocente zu Gebote, so geht man mit D_T in dieselbe ein und findet aus der entsprechenden Procentzahl g die gesuchten Volumprocente V^1 Alkohol nach der Formel: $V^1 = \frac{g D_T}{s}$ (s: spec. Gew. des abs. Alk. bei der für die Tabelle geltenden Temp.) B: Soll von einer nur Wasser, Alkohol und Extract haltenden Flüssigkeit angegeben werden, wieviel Gewichtsprocente Alkohol in 100 Gewichtsteilen derselben enthalten sind, so bestimmt man m und p, wie unter A und rechnet dann: $D_L = \frac{m}{p}$. Geht man mit D_L in eine Alkoholtabelle für Gewichtsprocente ein, so zeigt die entsprechende Procentzahl direct Gewichtsprocente Alkohol in 100 Gewichtsteilen der untersuchten Flüssigkeit an. Bei einer Volumprocenttabelle wird die D_L entsprechende Procentzahl (V') nach der Formel: $g^1 = \frac{V's}{D_L}$ auf die gesuchten Gewichtsprocente (g^1) umgerechnet. (Z. f. ges. Brauw. 1891, 501.)

Zur Ermittelung der „theoretischen" Alkoholausbeute aus stärkehaltigen Rohstoffen sind nach Donath folgende Formeln am zutreffendsten:

$$(1.)\quad \Sigma = \frac{Mn}{100} \cdot 0{\cdot}53889 + \frac{Pp}{100} \cdot 0{\cdot}4942$$

und für Liter-Procente:

$$(2.)\quad \Sigma = \frac{Mm}{100} \cdot 67{\cdot}98 + \frac{Pp}{100} \cdot 62{\cdot}34$$

wenn Σ die Alkoholausbeute, M das Gewicht des stärkehaltigen Rohmateriales, n resp. m ihr Stärkegehalt in Procenten, P das Malzquantum, p dessen Extractgehalt bedeutet. Bei Verarbeitung zweier (ungemalzter) Rohmaterialien geht (2) über in

$$(3.)\quad \Sigma = \frac{(Mm + M^1m^1)}{100} \cdot 67{\cdot}98 + \frac{Pp}{100} \cdot 62{\cdot}34.$$

Diese Formeln gelten unter der Voraussetzung, dass sämtliche Stärke in Maltose umgesetzt und diese im Sinne der alkoholischen Gärung zerlegt wird.

Die zu erwartende „technische" Alkoholausbeute berechnet sich dagegen annähernd am besten aus der Menge der vergärbaren Substanzen der süssen Maischen nach der bekannten saccharimetrischen Methode. Verf. glaubt, dass eine exactere Bestimmung der vergärbaren Substanzen erzielt werden könnte, wenn man aus der filtrirten, mit Kalk neutralisirten und eingedampften Maische zuerst mit 90proc. Weingeist die Hauptmenge der unvergärbaren Substanzen ausfällen würde. (Chem. Z. 1891, 597.)

Durch die Nichtaufschliessung von Stärke bei der Gärung können nach Delbrück's Untersuchungen grosse Irrtümer bei der Feststellung des Alkoholfactors unterlaufen. (Z. Spir. 1892, 95.)

Lindet hat seine Ansicht[1]) dass die im Rohspiritus enthaltenen höheren Alkohole Producte einer secundären Gärung sind, welche durch fremde Organismen verursacht wird, durch weitere Versuche bestätigt gefunden. Dieser Auffassung entsprechend tritt bei Anwendung einer grösseren Kulturhefemenge, d. h. bei lebhafterer Vergärung die Wirksamkeit der fremden Organismen und zugleich die Bildung der höheren Alkohole zurück. Ausserdem vermindert sich die Menge derselben in dem Maasse als die Gärungstemperatur erniedrigt wird. (C. r. **112**, 663.)

Lintner und Düll haben den Einfluss gewisser stickstofffreier Extractstoffe der Cerealien (Gerstengummi etc.) auf das Resultat von Stärkebestimmungen untersucht und gefunden, dass sich die Fehler, welche dieselben bei der Invertirung bedingen, mit Anwendung des Umrechnungsfactors 0·9, mehr oder weniger, unter Umständen vollkommen compensiren. Es kann daher bei der Stärkebestimmung in Cerealien zur Umrechnung der Dextrose auf Stärke der Factor 0·9 ohne Correctur angewandt werden; doch wird man bei Anwesenheit grösserer Mengen von stickstofffreien Extractstoffen mit demselben keine Nährungswerte mehr erhalten können. Bei Abwesenheit jener Stoffe erhält man mit dem Factor 0·94 die richtigsten Werte. (Z. angew. Ch. 1891, 538.)

6. Rückstände der Spiritusfabrikation.

Von Brandl angestellte Tierversuche haben ergeben, dass die Fütterung mit Schlempe aus Betrieben, welche mit dem Flusssäureverfahren arbeiten, die Gesundheit der Tiere auch bei längerer Dauer und grösstmöglichem Verbrauche in keiner Weise schädigt. (Z. Spir. 1891, 316.)

Nach D. P. 55920 der Société générale de Maltose sollen durch Flusssäurezusatz Rückstände der Spiritusfabrikation conservirt werden.

Aschenanalysen von Schlempekohle und Melassenschlempe teilte Strohmer mit. (Oesterr. Z. Zucker. 1891, 366.)

Schlempeanalysen von Reinke (Z. Spir. 1891, 395) ergaben:

---

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 333.

	Wasser	Asche	Fett	Protein	Faser	stickstofffr. Extractst.
Getrocknete Maisschlempe . .	9·31	—	7·31	23·88	—	—
Gewöhnliche Maisschlempe . .	93·045	0·338	0·719	2·063	0·446	3·389
Maisstärkeschlempe	91·36	0·33	0·98	2·16	0·46	4·71
Kartoffelschlempe	93·628	0·885	0·164	1·694	0·496	3·133
»	89·995	1·507	0·126	2·242	0·688	5·442

L. Wilkeling hält eine bessere Ausnützung des Stickstoffs der Melassenschlempe für geboten; G. Lunge bemerkt dazu, dass die Verarbeitung derselben auf Trimethylamin und Chlormethyl wohl ausführbar sei, bezweifelt aber die Rentabilität. (Z. angew. Ch. 1891, 597.)

7. Presshefefabrikation.

In Z. Spir. 1891, 120 wurde auf neue Verfahren zur Erzielung einer billigen und einfachen Milchsäureproduction aufmerksam gemacht, welche vielleicht die Anwendung reiner Milchsäure als Ersatz des Milchsäurefermentes bei der Säuerung des Hefengutes ermöglichen. (Z. Spir. 1891, 120.)

Ueber die Milchsäuregärung von A. Mayer (Z. Spir. 1891, 183, 191, 199).

Bei der Verwendung von Reinhefe (vergl. S. 284) in Brennereien und Presshefefabriken ist, wie Delbrück hervorhebt, äusserste Sauberkeit erste Bedingung; ferner ist die Maisch- und Verzuckerungstemperatur nicht zu niedrig zu nehmen, auch die Maische ausreichende Zeit auf Verzuckerungstemperatur zu halten. Die Kunsthefenmaische erhält eine reine und ausreichende Säuerung bei einer nahe an 40° R. reichenden Säuerungstemperatur, die Kunsthefe soll stark vergären und die Mutterhefe mit möglichster Umgehung der toten Punkte zur Verwendung gelangen, das saure Hefengut muss bei Zusatz der Mutterhefe tüchtig gelüftet werden, endlich die Kunsthefe der Maische rechtzeitig zugesetzt und mit dieser vollkommen vermischt werden. Will man das Hefenbereitungsverfahren ändern und versuchen, den Milchsäurepilz aus der gärenden Hefe und damit aus der Maische zu entfernen, dann wird das saure Hefengut vor Zusatz der Mutterhefe noch einmal auf 50—56° R. erwärmt, eine Stunde auf dieser Temperatur belassen und alsdann sofort zum Zusatz der Reinhefe abgekühlt. Beim ersten Bezug der Reinhefe ist die Mutterhefe zu verwerfen und das saure Hefengut mit 1 kg Reinhefe auf 100 l Hefengut anzustellen. (Z. Spir. 1892, 42.)

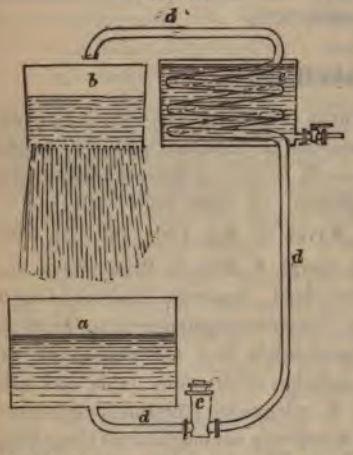
Die nach Delbrück bei der Kunsthefenbereitung eintretenden toten Punkte werden von J. Brauer folgendermaassen übergangen. Das Kühlen des Hefengutes wird bei 40° R. begonnen und energisch und schnell über die schädlichen Temperaturen (24—27°) hinweggeführt. Bei 25° erfolgt das Anstellen der Hefe, so dass diese bei der günstigsten Temperatur sogleich ihre volle Function aufnimmt und auch durch die starke Angärung bei der Abkühlung auf 9—10° R. fortsetzt. Zur Hefenbereitung werden pro hl Hefenfassraum ca. 50 l süsse Maische, 2·5 kg Grünmalz, 5 Ctr. saures Hefengut oder Hefe und ein Eimer Schlempe durchgerührt und $^1/_{16}$—$^1/_{18}$

doppeltschwefligs. Kalk gleich beim Einmischen zugesetzt. Die weitere Behandlung s. Z. Spir. 1892, 2.)

C. Gohr hat mit dem Verfahren von Brauer auch ohne Zusatz von Schlempe und doppeltschwefligs. Kalk gute Erfolge erzielt. Wird Maismaische zur Hefe verwandt, so ist ein Roggenschrotzusatz unbedingt erforderlich. (Z. Spir. 1892, 17.)

Zur Erzeugung von Presshefe aus Würze giebt A. von Sigmond in Klausenburg die Vorrichtung Fig. 139. Oberhalb des Gärbottichs *a* befindet sich in geeigneter Höhe ein zweiter Bottich *b*, welcher einen mit kleinen Löchern versehenen Siebboden besitzt. Der untere Gärbottich *a* ist mit einem Rührer versehen. Aus diesem Bottich saugt eine Pumpe *c* die Maische durch das Rohr *d* fortwährend an und drückt sie in den Bottich *b*, aus welchem die Maische, durch den Siebboden hindurch in den Bottich *a* rieselnd, zurückfällt. Bei diesem Zurückfallen kommt die Maische mit reiner und gehörig temperirter Luft in Berührung. Während ihrer durch das continuirliche Pumpen bewirkten Circulation wird die gärende Maische auf einer genügenden Temperatur erhalten, was entweder durch einen mit Schlangenröhren versehenen eingeschalteten Temperirbottich *e* oder aber dadurch erreicht werden kann, dass das Rohr *d* mit einem zweiten Rohr umgeben und durch dieses Umhüllungsrohr je nach Bedarf mehr oder minder warmes Wasser hindurchgelassen wird. (D. P. 61328.)

Fig. 139.



Das neue Hefelüftungsverfahren von Delbrück und Francke, welches dadurch charakterisirt ist, dass anstatt mit treberhaltiger Maische mit klarer, treberfreier Würze gearbeitet wird, die man während der Gärung in geeigneter Weise ventilirt, giebt sowol ausgezeichnete Ausbeuten (27—28 Proc. reiner Hefe), als auch ein Product von vorzüglicher Qualität. Der Branntwein, welcher bei diesem Verfahren gewonnen wird, verliert allerdings an Geschmack. Die Würze wird entweder durch Filterpressen abgepresst, in diesem Falle verwendet man als Rohmaterialien Schrot von Trockenmalz, Roggen und Mais, oder durch einen Siebboden abgeläutert, wozu gequetschtes Material, am vorteilhaftesten viel Grünmalz, Roggen oder auch Mais verwandt wird. (Z. Spir. 1891, 246.)

Nach Z. Spir. 1892, 71 ist die Lufthefe unter Umständen stark mit Kahm behaftet. Deshalb wird sich die Lufthefefabrikation trotz ihrer sonstigen grossen Vorzüge dauernd nur mit Benutzung der Hefereincultur halten können.

Siebmaschine für Hefe und dergl. von H. Prollius und G. Zeidler (D. P. 60538.) Siebapparat für Hefe von Bohm in Fredersdorf. (D. P. 56976.)

Zur Verfeinerung des aus Hefewaschwasser, sowie aus vergorenen Würzen der Presshefefabrikation zu gewinnenden Alkohols werden nach G. Giegold in Schwarzenbach die genannten Flüssigkeiten vor deren Entalkoholisirung in offenen Gefässen durch Rührvorrichtungen mit ungelöschtem oder gelöschtem Kalk so lange gemischt, bis die in ersteren enthaltenen, durch Kalk ausfällbaren Stoffe sich deutlich ausscheiden. Man lässt diese sich absetzen, zieht die geklärte Flüssigkeit vom Niederschlag ab, neutralisirt und entalkoholisirt dieselbe. (D. P. 60350.)

Um das Hefewaschwasser in seinem heissen Zustande nach der Entalkoholisirung für Kesselspeisung, zum Waschen, zum Einmaischen etc. brauchbar zu machen und die fäulnisfähigen Stoffe aus dem Hefewasser abzusondern und als Dünger verwenden zu können, leitet G. Giegold durch die Abfallwasserbehälter einen kräftigen elektrischen Strom, am besten von Dynamomaschinen, und zwar am wirksamsten mittelst Kabel, die in Drahtbüschel endigen. Hierbei zersetzt sich das Abfallwasser. Es formt sich ein Niederschlag von assimilirbaren Dungstoffen, welcher mit den andererseits auf dem Wasser schwimmenden gärungs- und fäulnisfähigen Körpern ein die Kosten des Verfahrens deckendes Düngerproduct ergiebt.

A. Bergh in Kopenhagen wendet den Schleuderapparat (D. P. 49244) zur Behandlung von Wasser, Milch, Blut, Oel und Hefe mit sterilisirter Luft oder Gasen an, welche durch den Filterbehälter in den Schleuderapparat eingeleitet werden. (D. P. 57234.) Rich. Jos. Meyer.

Statistik.

1. Zahl und Betriebseinrichtung der in der früheren Branntweinsteuergemeinschaft (des deutschen Zollgebiets ohne Bayern, Württemberg, Baden u. Luxemburg) vorhandenen Brennereien nach dem Stande am 30. September 1891.

Stand am Schluss des Betriebsjahres	Zahl der vorhandenen Brennereien	Darunter Brennereien, welche nach Maassgabe ihrer Einrichtung									
		a) mittelst einer Destillation Branntwein bereiten						b) die Branntweinbereitung nicht in einer Destillation beenden:			
		zu 80 Proc. nach Tralles und mehr	unter 80 Proc.	Zusammen	Hierunter (Sp. 5) mit continuirlichem Apparat	Hierunter (Sp. 5) mit Blase und mit Dampfapparat	Hierunter (Sp. 5) mit Blase und ohne Dampfapparat	mit Maisch- oder Vorwärmer	ohne Maisch- oder Vorwärmer	Zusammen	Hierunter mit besonderer Rectificirblase
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Am 30. September 1891	39 820	3 594	738	4 332	1 559	2 678	95	1 188	33 800	34 988	1 236
" " " 1890	39 417	3 621	724	4 345	1 525	2 717	103	1 248	33 824	35 072	1 249

2. Materialverbrauch, Production und Contingent der Brennereien im Gebiet der gegenwärtigen Steuergemeinschaft (des deutschen Zollgebiets ohne Luxemburg) im Betriebsjahre 1890/91.

Zinsen- und Steuer-Directivbezirke	Zahl der im Betriebe gewesenen Brennereien	Diese haben zur Branntwein-Gewinnung verarbeitet: Kartoffeln	Getreide und übrige mehlige Stoffe	Melasse, Rüben, Rübensaft	Wein, Weinhefe, Weintrester	Obst- und Obsttrester	Brauereiabfälle und sonstige Stoffe	im Ganzen hergestellt an reinem Alkohol	eine zum niedrigeren Steuersatze zu versteuernde Jahresmenge (Contingent) an reinem Alkohol zugemessen erhalten von
		1000 Tonnen			1000 Hectoliter				
Ostpreussen	310	98	8·0	—	—	—	11·0	121	75
Westpreussen	272	158	10·6	0·0	0·2	—	0·2	188	134
Brandenburg	604	342	29·8	0·1	0·2	—	2·5	448	280
Pommern	373	199	22·0	—	—	—	—	273	179
Posen	448	346	24·0	0·0	—	—	0·1	418	292
Schlesien	869	203	31·7	12·8	0·9	—	11·0	424	265
Sachsen einschl. Fürstl. Schwarzburg. U. H.	316	83	14·8	23·7	—	—	1·4	192	131
Schleswig-Holstein	39	1	25·0	—	0·0	—	—	67	20
Hannover	341	4	32·1	12·6	—	—	5·1	117	50
Westfalen	651	—	34·4	0·1	—	—	3·3	84	31
Hessen-Nassau	381	6	4·6	—	6·4	0·2	24·5	16	11
Rheinland	1 547	2	22·4	—	47·0	12·9	20·1	59	35
Hohenzollern	166	·	0·1	—	—	0·4	4·3	·	·
Zusammen Preussen	6 317	1 442	259·5	49·3	54·7	13·5	83·5	2 407	1 503
Bayern	5 261	65	31·5		44·9	20·0	83·9	158	156
Sachsen	588	113	14·0	0·0	2·4	0·2	4·1	141	76
Württemberg	6 984	4	3·2	2·8	23·8	43·9	50·9	23	40
Baden	18 147	2	14·1	1·1	52·8	69·6	47·9	48	42
Hessen	269	9	1·7	—	13·3	0·2	6·6	14	12
Thüringen, Braunschw., Anhalt	179	25	6·3	20·3	0·0	0·0	1·7	93	47
Mecklenburg, Oldenburg, Lübeck	82	24	6·0	—	—	—	—	42	29
Bremen und Hamburg	43	—	13·5	—	--	—	0·0	33	15
Elsass-Lothringen	19 896	2	0·2	—	224·0	70·8	10·6	10	3
Zusamm. Deutsch. Reich	57 766	1 686	350·0	73·5	415·9	218·2	289·2	2 969	1 923
Im Jahre 1889/90	49 180	2 084	331·6	28·0	279·1	157·6	248·0	3 145	1 977

3. Einnahme von Branntwein im Branntweinsteuergebiet für die Betriebsjahre 1890/91 und 1889/90.

Betriebsjahre (mit dem 1. October beginnend).	Maischbottich- und Materialsteuer: Bruttoertrag	Vergütungen für ausgeführten und zu gewerblichen Zwecken verwendeten Branntwein	Nettoertrag	Nettoertrag der Verbrauchsabgabe und des Zuschlags zur Verbrauchsabgabe	Ausgleichungs- und Uebergangsabgabe für Branntwein aus Luxemburg	Eingangszoll für ausländischen Branntwein	Gesamteinnahme: Nettoertrag der Abgaben vom inländisch. u. fremden Branntwein	auf den Kopf
	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	1000 ℳ	ℳ
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1890/91	32 516·6	10 061·8	22 454·8	123 269·4	8·5	8 234·0	153 966·7	3·10
1889/90	34 707·5	11 989·0	22 718·5	124 584·9	6·2	5 557·6	152 867·2	3·12

4. Zahl, Gattung und Materialverbrauch der in der früheren Branntweinsteuergemeinschaft im Betriebe gewesenen Brennereien für das Betriebsjahr 1890/91.

Betriebsjahre	Anzahl der im Betriebe gewesenen Brennereien	Darunter in Verbindung mit Hefenfabrikation	Von der Gesamtzahl der betriebenen Brennereien verarbeiteten hauptsächlich				Zur Branntweingewinnung wurden verarbeitet					
			mehlige Stoffe		Melasse	andere nichtmehlige Stoffe	Kartoffeln	Getreide und alle übrigen mehligen Stoffe	Melasse, Rüben, Rübensaft	Wein, Weinhefe, Weintrester	Obst u. Obsttrester	Brauereiabfälle und sonstige Materialien
			Kartoffeln	Getreide			1000 Tonnen			1000 Hectoliter		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1890/91 . . .	27 331	1 131	3 830	2 392	23	21 086	1 615	288	70	294	85	106
1889/90 . . .	26 531	1 166	3 920	2 411	17	20 183	2 006	281	26	215	94	57

5. Zahl und Betriebsumfang der verschiedenen Gattungen von Brennereien im Betriebsjahre 1890/91.

Zoll- und Steuer-Directivbezirke. Jahresproduction an reinem Alkohol in Litern	Zahl der Brennereien, welche hauptsächlich verarbeiteten						Gesamtzahl der Brennereien	Hiervon wurden in Verbindung mit Presshefen-Gewinnung betrieben	
	Kartoffeln		Getreide		Melasse, Rüben	andere nicht mehlige Stoffe			
	landwirtschaftliche	andere	landwirtschaftliche	andere				landwirtschaftl.	andere
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ost- und Westpreussen .	571	—	2	7	—	2	582	2	7
Brandenburg u. Pommern	904	3	17	47	—	6	977	11	43
Posen und Schlesien . .	1 033	1	129	146	4	4	1 317	6	18
Uebrige preuss. Directivbezirke	399	—	1 336	579	13	1 114	3 441	648	344
Zusammen Preussen	2 907	4	1 484	779	17	1 126	6 317	667	412
Bayern	956	3	694	12	—	3 596	5 261	2	9
Sachsen	556	—	14	11	—	7	538	—	7
Württemberg und Baden	1 582	17	2 803	35	3	20 691	25 131	4	11
Hessen	164	—	—	—	—	105	269	—	—
Thüring., Braunsch., Anhalt	129	—	34	9	6	1	179	1	2
Mecklenb., Oldenb., Lübeck	30	—	38	14	—	—	82	28	14
Bremen und Hamburg .	—	—	1	41	—	1	43	1	21
Elsass-Lothringen . . .	40	—	7	2	—	19 847	19 896	—	—
Im Jahre 1890/91 haben hergestellt:									
bis 50 l	1 299	1	2 383	13	—	37 878	41 574	—	—
über 50 bis 100 l . .	251	3	575	2	—	4 650	5 481	2	1
„ 100 „ 200 „ . .	231	2	326	8	—	1 867	2 434	6	1
„ 200 „ 500 „ . .	237	7	230	33	—	645	1 152	9	9
„ 500 „ 1000 „ . .	158	4	167	69	—	179	577	19	12
„ 1000 „ 2000 „ . .	216	—	226	111	—	83	636	39	24
„ 2000 „ 5000 „ . .	254	—	430	226	1	41	952	173	88
„ 5000 „ 10000 „ . .	332	1	356	140	—	17	846	202	87
„ 10000 „ 50000 „ . .	1 598	1	329	204	2	12	2 146	228	163
„ 50000 „ 100000 „ . .	1 161	1	38	39	2	1	1 242	19	38
„ 100000 „ 200000 „ . .	566	2	9	24	1	—	602	4	21
„ 200000 l	61	2	6	34	20	1	124	2	32
Gesamtzahl 1890/91 . .	6 364	24	5 075	903	26	45 374	57 766	703	476
„ 1889/90 . . .	6 611	15	4 189	916	18	37 431	49 180	718	496
Gesamtproduct. in 1000 hl:									
1890/91	2 225	8	172	339	201	24	2 969	93	311
1889/90	2 517	15	163	347	84	19	3 145	92	318

XXVIII. Fette, Seifen, ätherische Oele und Harze.

1. Fette und fette Oele.

Nach dem D. P. 58008 von P. Möller in Christiania wird die beim Ausschmelzen des Trans aus Dorschlebern leicht eintretende Oxydation der Tranfettsäure dadurch verhindert, dass man die atmosphärische Luft aus den Schmelzgefässen durch ein indifferentes Gas, z. B. Wasserstoff oder Kohlensäure, verdrängt und auch noch während des Schmelzprocesses einen langsamen Strom des Gases in die Lebermasse einleitet, um die in ihr selbst noch zurückgehaltene allmälig frei werdende Luft völlig auszutreiben, und dass man auch die Abkühlung des Trans unter Ausschluss der Luft durch das indifferente Gas vornimmt. Untersuchungen haben ergeben, dass der auch dem besten medicinischen Lebertran immer noch eigentümliche „Trangeschmack" Oxyfettsäuren zuzuschreiben ist, welche sich beim Ausschmelzen der Leber an der Luft aus Fettsäuren des Trans durch Absorption von atmosphärischem Sauerstoff bilden. Der Gehalt der Fettsäuren des Trans an Oxyfettsäuren wurde bei diesen Untersuchungen in bekannter Weise durch Bestimmung der Acetylzahl ermittelt.

Seiffert umgiebt bei seinem Talg- und Wabenschmelzapparat[1]) den inneren Siebkessel, in welchem der Talg ausschmilzt, mit einem anderen Kessel, dessen Seitenwand siebartig durchlocht ist. Diese Durchlochung wird nach dem Zus. P. 59610, um Beschleunigung der Arbeit zu erzielen, durch eine oder mehrere verschliessbare Oeffnungen ersetzt, durch welche der in einem abgeschlossenen Dampfraume entwickelte und unter Spannung gebrachte Dampf in den inneren Siebkessel geführt wird, um die Schmelzung zu beschleunigen. Zum Oeffnen der Dampfeintrittsöffnung von aussen dient ein Drehschieber.

P. Wild verbindet den Schmelzraum seines Schmelzofens für Margarintalg[2]) mit einem Ventilator oder Exhaustor, welcher die im Schmelzraume vorhandene heisse Luft zwischen die Schmelzgefässe drückt und wieder ansaugt, um so während des Kreisumlaufs unter Beimischung frischer Luft eine innige Berührung der heissen Luft mit dem zu schmelzenden Talg herbeizuführen. (D. P. 57275.)

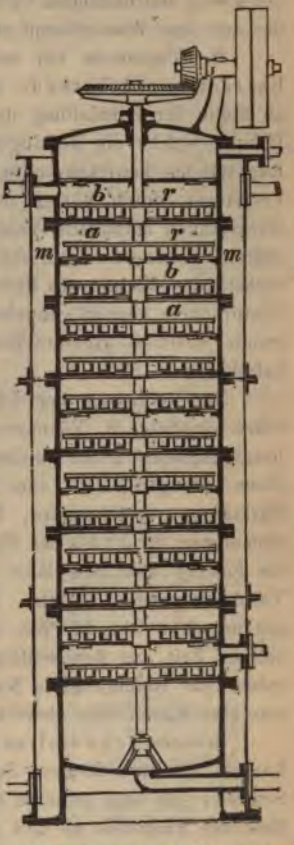
A. Lommatzsch in Leipzig hat eine Centrifugal-Entfettungsmaschine construirt, bei welcher als Fettlösungsmittel Benzin oder Schwefelkohlenstoff in Dampfform und unter Druck angewandt wird. Zur Verhütung von Verlust an Lösungsmittel wird die Spindel durch eine besondere Vorrichtung abgedichtet (D. P. 59563).

Zur ununterbrochenen Extraction von Oelsamen, Droguen, Gewürzen, fetthaltigen Schlammmassen, Knochen, gebrauchter Putzwolle und Gasreini-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 350. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 349.

gungsmasse benutzt H. Hirzel in Leipzig einen Colonnenapparat, Fig. 140. Derselbe besteht aus einer grösseren Anzahl über einander angeordneter runder Gefässe aus Eisen, Porcellan oder Thon mit je einem Boden *a* und einem oder mehreren Zwischenböden *b*, welche abwechselnd in der Mitte und am Umfang mit Oeffnungen versehen sind, und einem verticalen Rührwerk mit aus Rechen, Bürsten oder Brettchen bestehenden Rührflügeln *r*, welche die Böden der Gefässe bestreichen und dabei das Extractionsgut in absteigender Richtung durch den Apparat hindurch führen, während das Extractionsmittel ununterbrochen unten ein- und oben ausfliesst, so dass eine systematische Extraction stattfindet. Zur Aufrechterhaltung beliebiger Temperaturen bei derselben dient ein den Apparat umschliessender Mantel *m*, durch welchen Wasser oder Dampf strömt. (D. P. 56866.)

Fig. 140.



Bei der mittelst Luftleere und Wasserdampfes bewirkten Abtreibung des Lösungsmittels aus Fetten und Oelen, welche durch Extraction mittelst flüchtiger Lösemittel gewonnen wurden, bilden sich infolge Verdichtung des Wasserdampfes sehr leicht Emulsionen von Fett oder Oel und Wasser, welche zudem auch geringe Mengen des Lösemittels zurückhalten, und es ist ungemein schwierig, dieses Wasser vollständig aus dem Fett oder Oel zu entfernen. Um Wasser und Lösungsmittel völlig zu entfernen, dampft die Société des parfums naturels de Cannes in Paris die Lösung des Fettes bezw. Oeles im Vacuum so lange ein, bis die Verdampfung des Lösemittels aufhört, trotzdem noch beträchtliche Mengen von demselben im Fett enthalten sind. Der Eintritt dieses Zustandes ist leicht zu erkennen: einmal durch Beobachtung des Destillirgutes mit Hülfe von Schaulöchern, und sodann daran, dass im Apparate sich gleichzeitig Steigerung der Luftleere und Erhöhung der Temperatur einstellt. Es wird nun derart verfahren, dass in diesem Augenblick die Temperatur des Gutes höher ist als der der betreffenden Luftleere entsprechende Siedepunkt des Wassers, und nun wird in das Gut mittelst Dampfstrals trockener Wasserdampf eingeleitet, welcher bereits schwache Spannung besitzt, und zwar so, dass gleichzeitig ein energisches Durchrühren des Gutes stattfindet, um immer neue Teilchen desselben in

Berührung mit dem Dampf zu bringen. Während dieser Behandlung mit Dampf erhält man das Gut beständig auf der angegebenen Temperatur, um die Abkühlung desselben zu verhüten, welche sonst eintreten würde infolge der wieder stattfindenden Verflüchtigung des Lösemittels und der Verdampfung des aus dem Wasserdampf selbst sich verdichtenden Wassers (D. P. 58988).

H. Nördlinger hat sein Verfahren zur Verarbeitung der Press- und Extractionsrückstände der Oelfabrikation[1]) dahin modificirt, dass an Stelle der Behandlung der Rückstände mit Alkohol (event. Wasser oder Dampf), welche die Beseitigung etwa vorhandener freier Fettsäuren aus den Rückständen bewirken sollte, oder in Ergänzung dieser Behandlung die freien Fettsäuren durch Rösten der Rückstände beseitigt werden. Das in den Rückständen enthaltene Wasser wird dabei verflüchtigt, und die freien Fettsäuren, sowie andere Bestandteile der Rückstände, wie Senföle aus Rapsrückständen, Ricinin aus Ricinusrückständen u. s. w. werden entfernt. Diese Röstproducte können condensirt werden. Die Rückstände in geröstetem Zustande besitzen grössere Haltbarkeit und werden von gewissen Giftstoffen befreit (D. P. 57317).

Zur Reinigung der frischen Pflanzenöle von schleimigen Bestandteilen empfiehlt H. Nördlinger im D. P. 58959 die Anwendung besonderer Reinigungsöle. Diese werden hergestellt, indem man die Zink-, Cadmium-, Eisen-, Mangan-, Blei- oder Kupfersalze von höheren Fettsäuren oder von Harzsäuren: Abietinsäure, Pininsäure oder von Benzoësäure oder ihren Homologen in 10 bis 20 Tln. Oel unter Erwärmen bis etwa 150° C. löst, die Lösung abkühlen lässt und die klare Flüssigkeit von den ungelösten Verunreinigungen abzieht. Die zu reinigenden Pflanzenöle vermischt man mit ungefähr 5 bis 10 Proc. von einem dieser Reinigungsöle, wobei sich nach einiger Zeit aus den schleimigen Bestandteilen der Oele und den Metallsalzen der Reinigungsöle Niederschläge bilden, von welchen man die gereinigten klaren Oele abzieht.

Braunes Schwefellanolin stellt A. Seibels in Berlin her, indem Lanolin mit etwa 20 Proc. Schwefelblumen auf 120° erhitzt wird, wobei der Schwefel sich zum grössten Teil auflöst. Man giesst von dem geschmolzenen Rest des Schwefels ab und erhitzt weiter auf etwa 230°, wobei unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein brauner schwefelhaltiger Körper entsteht, welcher sich wie das Wollfett mit einer grossen Menge Wasser zu einem haltbaren Gemisch verreiben lässt. Das Schwefellanolin soll z. B. als Zusatz zu Seifen und als Raupenleim verwendet werden. (D. P. 56491.)

2. Fettsäuren, Seife, Glycerin.

Zur Gewinnung von Stearinsäure aus rohen Fettsäuren unterwirft man nach D. P. 58544 der Firma C. Heckmann in Berlin die Fettsäuren im luftverdünnten Raume einer Destillation mittelst überhitzten Wasserdampfes und lässt das neben Stearinsäure noch Oelsäure enthaltende

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 348.

Dampfgemisch wiederholt durch angewärmte rohe Fettsäure streichen, welche die Oelsäure nach und nach aufnimmt und Stearinsäure an das Dampfgemisch abgiebt. Das letztere wird zur Abscheidung des in ihm enthaltenen Wassers wiederholt durch Flüssigkeitsschichten geleitet, welche neben wenig Wasser durch Abkühlung gebildete Stearinsäure enthalten. Die Destillirretorte *A*,

Fig. 141.

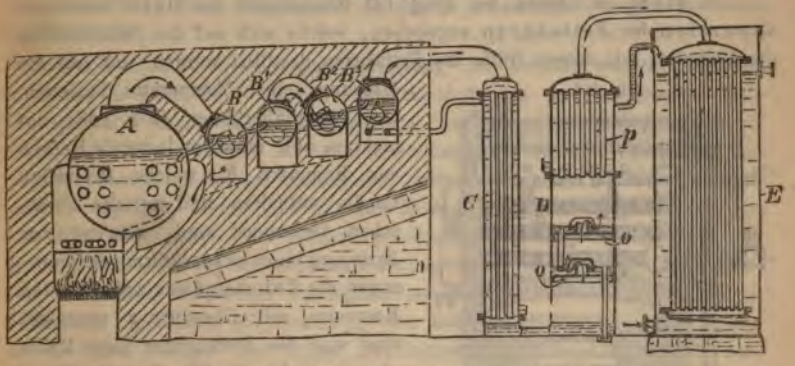


Fig. 141, ist mit mehreren beheizten, liegenden Cylindern $BB^1B^2B^3$ versehen, welche abwechselnd vorn und hinten durch Uebersteigstutzen verbunden sind und nach einander von roher Fettsäure durchflossen werden, während derselben Fettsäuredampf aus der Retorte entgegenströmt. Der Apparat zur Abscheidung des Wassers aus der Stearinsäure *D* ist zwischen dem Vorwärmer *C* und dem Kühler *E* eingeschaltet und besitzt ähnlich wie die Dephlegmationscolonnen der Spiritus-Destillirapparate horizontale Böden *o* zur Ansammlung von Flüssigkeitsschichten, durch welche das Gemisch von Wasser, Stearinsäure und Dampf streichen muss, während in dem oberen Teile des Behälters eine Kühleinrichtung *p* vorhanden ist, durch welche die Stearinsäure aus dem Dampfgemisch niedergeschlagen wird.

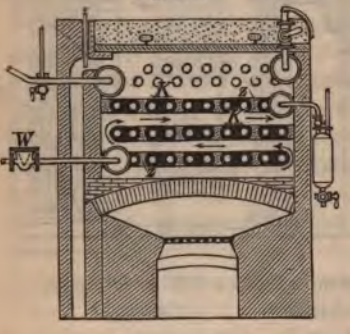
Fig. 142.

Ein von der Oesterreichischen Seifensieder-Gewerks-Gesellschaft in Wien angegebener Apparat zur Condensation von Fettsäure- und Kohlenwasserstoff-Dämpfen ist ein Colonnencondensator (Fig. 142). Er enthält oben ein Sieb *S* zur Verteilung von Kühlwasser und im mittleren und unteren Teile Zwischenböden *E* mit Kappen oder Prellkapseln *P* wie die Spiritusdestillir-

apparate. Die zu condensirenden Dämpfe treten oben durch ein weites Rohr *A* ein und werden durch directe Berührung mit dem durch Rohr *B* zugeführten und durch Sieb *S* fein verteilten Kühlwasser verdichtet; das Gemisch von Wasser und condensirter Fettsäure oder Kohlenwasserstoffen fliesst unten durch Rohr *D* ab. Aus dem Beobachtungsrohr *F* dürfen bei richtiger Leitung der Kühlung Dämpfe nicht austreten. (D. P. 56975.)

V. Slama in Lieben bei Prag hat Neuerungen an Destillationsapparaten für Fettsäuren angegeben, welche sich auf die Ueberhitzung des Dampfes, mit dessen Hülfe die Fettsäuren destillirt werden, und auf die Messung seiner Temperatur beziehen. Der Dampfüberhitzer (Fig. 143) hat mehrere über einander liegende Reihen von Kammern *K*, welche U-förmige Canäle enthalten und mittelst Flantschen verbunden sind, während zur Erzielung eines zickzackförmigen Feuerzuges die Zwischenräume zwischen den Kammern mit Chamotte *z* ausgelegt sind und die Endkammer jeder Reihe abwechselnd in die Wandung des Heizraumes eingemauert ist. Die einfache Vorrichtung zum Messen der Temperatur des überhitzten Dampfes besteht aus einem in die Dampfleitung eingeschalteten doppelwandigen Gefäss *W*, welches eine Legirung von Blei und Zinn in solchem Mengenverhältnis (17 Tle. Zinn auf 100 Tle. Blei) enthält, dass die Legirung bei der richtigen Temperatur (300° C.) schmilzt; bei höherer Temperatur, bei welcher die Fettsäuren sich unter Schwärzung zersetzen könnten, spielt die Legirung in blauer Farbe, bei niedrigerer zeigt sie eine griesartige Structur (D. P. 58919).

Fig. 143.



Stein in Brüssel, Bergé und de Roubaix in Antwerpen verseifen die Fette nach D. P. 61329, indem diese in einem Druckkessel bei 6 Atm. Druck mit $2^1/_2$—3proc. wässriger schwefliger Säure oder einer Bisulfit-Lösung auf 170—200° erhitzt werden, wobei der Druck bis auf 18 Atm. steigt. Der Kessel ist mit Dampfschlange und Rührwerk ausgestattet. Nach etwa 9stündiger Erhitzung ist die Verseifung vollständig, und man kann die Fettsäuren einfach von der Glycerinlauge abziehen. Man darf die Temperatur nicht über 200° steigern, da sonst keine regelmässige Verseifung eintritt.

Man ist in der Seifenfabrikation vom Versieden mit Dampf abgekommen, da durch denselben stets Wasser zugeführt wird, selbst bei Anwendung von überhitztem Dampf. Eine Fertigstellung der Seife ist, auch wenn man den Dampf bis auf 250° C. erhitzt, beinahe nicht möglich und erfordert sehr viel Zeit. Man versiedet nur noch Fette mit Dampf zu Leim und scheidet dann den Kern mit Salz ab, während Leimseifen und auch abgesetzte Seifen am vorteilhaftesten mit directem Feuer gesotten werden.

Letzteres kann jedoch das Anbrennen der Seife bewirken. Graeger benutzt nun zum Seifensieden erhitzte Luft. Dabei erfolgt die Seifenbildung ebenso schnell wie bei Anwendung von Dampf und viel schneller als bei directem Feuer. Man hat weder die zu grosse Verdünnung der Laugen durch condensirten Dampf, noch ein Anbrennen der Seife zu befürchten. Die Luft wird von einer Druckpumpe durch eine Erhitzungsschlange, einen Windkessel und einen Stralapparat in das zu verseifende Gemisch getrieben (D. P. 61332).

Die Festmachung (sogen. Verseifung) des Erdöls bespricht Donath in Chem. Z. 1892, 590. Brack hat bereits früher in der „Société d'encouragement" über Solidificationsversuche von rohem und raffinirtem Petroleum durch Terrier und Mercier Mitteilungen gemacht. Neuerdings hat de Millefleurs derselben Gesellschaft festes Petroleum in Form von Briquettes vorgelegt, welche sich mit dem Messer schneiden lassen und langsam wie Holz abbrennen. Die hierher gehörigen Vorschläge bestehen in der directen Ueberführung in verseifbare Fettsäuren durch einen bei Gegenwart von alkalischen Substanzen durchgeführten Oxydationsprocess, oder sie betreffen die eigentliche „Festmachung" des Erdöls zum Zwecke seines Transportes ohne Fastage und seiner zweckmässigen Verwendung als Brennmaterial, oder drittens endlich sie beziehen sich auf seine Mitverwendung bei der Verseifung eigentlicher Fette und Fettsäuren. Zu der ersten Art gehört das Patent von E. Schaal in Stuttgart (D. P. 32705).[1]) Auf der Pariser Weltausstellung führten G. Raeymackers & Cie. in Schaerbeck „lösliches und verseifbares Mineralöl" und „weiche Mineralseife" vor.[2])

Nach Haack (Chem. Z. 1892, 694) sind die verseifbaren Säuren im Petroleum die Folge einer Oxydation der Kohlenwasserstoffe, welche bei der Reinigung durch die Schwefelsäure und den Luftsauerstoff bewirkt wird. Diese Oxydation erstreckt sich nur auf einen Teil der Naphtene. Nach Behandlung mit Alkalien bilden sich dann Emulsionen, welche scheinbar in Wasser löslich sind. Ebensolche scheinbare Emulsionen entstehen nach Zusatz von Pflanzenölen oder Olein zum Mineralöl. Haack hat bis zu 60 Proc. oxydirter Naphtene erhalten, indem er zur Oxydation Sauerstoff entwickelnde Reagentien benutzte.

In allen Erdölen sind Methankohlenwasserstoffe vorhanden, welche die Hauptmenge der niedriger siedenden Fractionen: Petroleumäther, Petroleumbenzin, Leuchtöle etc. ausmachen. Die höchstsiedenden festen Kohlenwasserstoffe dieser Reihe stellen das in sämtlichen Erdölen vorhandene Paraffin vor. Weniger allgemein kommen die Aethylene im Erdöl vor. Verbreiteter, jedoch nur in geringen Mengen vorkommend, sind die Benzolkohlenwasserstoffe in den Erdölen, besonders C^6H^6 bis $C^{10}H^{14}$; sie lassen sich durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure aus den Erdölen ausziehen. Es kommen aber auch Kohlenwasserstoffe C^nH^{2n} vor, insbesondere in den Baku-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 333. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 12, 184.

Oelen. Beilstein und Kurbatow (Ber. 1880, 1818, 2028) und später Schützenberger und Josine (Ber. 1880, 2428) hielten dieselben für Hydrüre der aromatischen Kohlenwasserstoffe, entsprechend der Formel $C^nH^{2n-6}+H^6$. Markownikoff und Oglobin (Ber. 1883, 1876) aber stellten für diese Hauptbestandteile des Baku-Erdöles eine neue Klasse von Kohlenwasserstoffen auf, die Naphtene C^nH^{2n}, welche sich von den Aethylenen dadurch unterscheiden, dass sie Brom nicht addiren; von den Hexahydrüren der aromatischen Kohlenwasserstoffe aber dadurch, dass sie mit Salpetersäure keine Nitroverbindungen geben. Später hat sich Markownikoff der Ansicht von Beilstein angeschlossen, und die Naphtene gelten jetzt als hexahydrürte aromatische Kohlenwasserstoffe. Die Baku-Oele enthalten bis über 80 Proc. dieser Kohlenwasserstoffe, am ärmsten daran sind die amerikanischen Oele, während die galizischen in der Mitte stehen.

Die sauerstoffhaltigen Bestandteile der Erdöle sind ausser phenolartigen Körpern und den von Engler im Rohpetroleum angenommenen gewöhnlichen Fettsäuren (Buttersäure etc.), namentlich die stets vorkommenden Petrolsäuren, welche, zu einer homologen Reihe der Formel $C^nH^{2n-2}O^2$ gehörend, als die Carbonsäuren der Naphtene aufzufassen sind, also als Hexahydrobenzoësäure und Homologe. Sie sind isomer mit den Säuren der Oelsäurereihe, auch in den äusseren Eigenschaften mit ihnen verwandt, weichen jedoch im chemischen Verhalten erheblich von ihnen ab. (Zalozieckі sieht diese Körper allerdings nicht als hexahydrirte aromatische Carbonsäuren, sondern als hydroxylhaltige Lactone an; Chem. Z. 1892, 905).

Engler konnte, nachdem er durch heisses, völlig entsäuertes Erdöl längere Zeit Luft hindurchgeleitet hatte, aus dem teerigen, stark sauren Product Buttersäure abdestilliren. Durch einen Zusatz von Alkali wird hierbei die Säurebildung sehr erheblich verstärkt, auf welcher Wahrnehmung wahrscheinlich auch das Schaal'sche Patent der Seifendarstellung beruht. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur absorbiren Leuchtöle nach einigen Tagen das Mehrfache ihres Volumens Sauerstoff und reagiren dann stark sauer.

Auf die eigentliche „Festmachung" des Petroleums wurde man aufmerksam durch die auf der Pariser Welt-Ausstellung 1878 gezeigten „festen Petroleumseifen", über welche Livache (Chem. Centralbl. 1878, 666) berichtete. Diese Petroleumseifen werden dadurch erhalten, dass man den Substanzen, die man zur Seifenfabrikation braucht, Petrolöle zusetzt, welche mit einer gewissen Menge von Carnaubawachs versetzt sind. Diese Präparate lassen bei gelindem Erwärmen das Petroleum vollständig abdestilliren und die Seife bleibt zurück. Bringt man sie aber in Berührung mit Wasser, so lösen sie sich darin vollständig auf, ohne dass das Petroleum oder das Wachs sich ausscheiden, selbst nicht einmal im Zustande der Emulsion. Versucht man dagegen, Petroleum mit der Seife in festem oder gelöstem Zustande zu mischen, so gelingt dies auf keinen Fall. Das Petroleum ist absolut unlöslich in diesem Mittel. Man muss also

dem Carnaubawachse bezw. einem Verseifungsproducte desselben die Fähigkeit zuschreiben, das Petroleum in der Seife löslich zu machen. Livache giebt weiter an, dass die Eigenschaft, das Petroleum in Seife löslich zu machen, jedem Körper zukommt, der Petroleum zu lösen vermag und sich zugleich mit Seifenlösung mischt. So konnte er durch sehr geringe Mengen Holzgeist, Amylalkohol etc. in gewöhnlicher Seife bis zu 50 Proc. Petroleum lösen und dadurch in Wasser lösliche Producte erhalten. Auch Steinkohlenteeröle geben das gleiche Resultat. Als Ursache der eigentümlichen Wirkung des Carnaubawachses sieht Livache den bei der Verseifung desselben gebildeten Melissylalkohol[1]) an.

Seit diesen Angaben von Livache über Petroleumseifen tauchten von Zeit zu Zeit Mitteilungen über die Festmachung von Petroleum auf durch Mischung derselben mit leicht verseifbaren Fetten oder freien Fettsäuren und Verseifung derselben.[2])

Donath hat nun Rohöl, sowie Brennpetroleum in verschiedenen Verhältnissen mit Cocosöl, Palmöl, festen Fettsäuren von der Stearinfabrikation, sowie mit technischer Oelsäure, Elaïn, gemischt und diese Gemische mit conc. Natronlauge verseift. Die Gemische mit Cocosöl und Palmöl erforderten eine längere Behandlung bei Wasserbadtemperatur; die Lösung von festen Fettsäuren in Petroleum bei Wasserbadtemperatur verseifte bei dieser Temperatur sehr rasch, und Gemische von Erdöl oder Petroleum mit Oelsäure liessen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur teilweise verseifen. Wenn dem Petroleum nur 18 Proc. von festen Fettsäuren oder roher Oelsäure zugesetzt war, so hatten die entstandenen Seifengemische die Beschaffenheit sehr consistenter Salben; bei einem Zusatze von 40 Proc. Oelsäure waren die Seifengemische fast von wachsartiger Beschaffenheit. Wenn man in dem Erdöle oder Petroleum unter Erwärmen Ozokerit, Asphalt oder Steinkohlenteerpech auflöst und dann nach Zusatz bestimmter Mengen von Oelsäure bei Wasserbadtemperatur mit der Natronlauge von angegebener Concentration vollständig verseift, so bekommt man nach dem völligen Erkalten noch viel consistentere Producte. Die aus Petroleum und Oelsäuremischungen erzeugten Seifen lösen sich in Wasser nicht, sondern bilden damit blos eine bleibende Emulsion; sie lösen sich aber in Holzgeist, Weingeist und Amylalkohol.

Ein ähnliches Material stellt Chenhall dar (Chem. u. Techn. Z. 1892, 985). Das in Blocks gepresste Brennmaterial soll auf 18 Shilling per t. zu stehen kommen.

de Velna (Fr. P. 217122) Verfahren zum Emulgiren von Petroleum behufs Fabrikation brennbarer und destillirbarer Briquettes.

Scherb in Türkheim i. E. stellt eine Seife her durch Einwirkung eines

[1]) Nach neueren Untersuchungen von Stürke (Ann. 223, 282) besteht das Carnaubawachs der Hauptmasse nach aus Cerotinsäure-Myricylester mit freiem Myricylalkohol (Melissylalkohol).

[2]) S. z. B. Techn.-chem. Jahrb. 7, 165; 8, 206.

Gemisches von Terpentinöl, citronensaurem Ammoniak und Schwefel bei ein Temperatur von 40 bis 45° C. auf eine Schmelze aus gewöhnlicher Sei und Aetznatron, Potasche oder Ammoniak. Dieselbe soll sich besonde zum Waschen von Wolle eignen (D. P. 58005).

Um die Oelsäure in Fettsäuregemischen in Stearinsäure überzu führen, werden nach Zürer in Hausen a. A., die über Wasser geschmo zenen Fettsäuren mit Chlor behandelt. Die Chlorirung ist beendet, wen die Hübl'sche Jodprobe keine ungesättigten Verbindungen mehr anzeig Das Reactionsproduct überlässt man kurze Zeit der Ruhe, zieht das Wasse ab und wäscht mit heissem Wasser nach. Die Fettsäuren werden nun m chlorbindenden Metallen, wie Zinkstaub, höchst fein verteiltem Eisen ode Magnesium und Wasser unter Druck gekocht, wodurch das Chlor, welche sich der Oelsäure addirt hat, durch Wasserstoff ersetzt wird. Ein höhere Druck, 8 bis 10 Atmosphären, bedingt schnellere Umsetzung. Die en chlorten Fettsäuren werden zur Zersetzung der gebildeten Metallseifen mi Säuren gekocht (D. P. 62407).

Dr. Schmitz & Toenges in Cleve stellen oxyfettsaure Glycerinäther bezw Oxyfettsäuren her, indem die neutralen Fette des Tier- und Pflanzen reiches oder deren freie Fettsäuren nach und nach mit der erforderliche Menge conc. Schwefelsäure versetzt werden, wobei gerührt und abgekühl wird. Dabei entstehen angeblich die sulfofettsauren Glycerinäther, bezw. di Sulfofettsäuren. Das ausgewaschene Product wird dann in offenen Gefässe auf etwa 105 bis 120° C. erhitzt und dadurch in oxyfettsauren Glycerin äther bezw. Oxyfettsäure und schweflige Säure gespalten (D. P. 60579).

Die Triglyceride aromatischer Säuren, also gewissermaasse aromatische Fette, sind nach Paul Fritsch in Rostock durch Erhitzen d Dichlorhydrinäther aromatischer Säuren mit äquivalenten Mengen der Sal der letzteren zu erhalten. Während Göttig (Ber. **10**, 1817) durch Ei leiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Salicylsäure in Glycer das Monoglycerid der Salicylsäure erhalten haben will, entsteht na Fritsch hierbei der Dichlorhydrinäther, ebenso mit Benzoësäure u. s. Man setzt das Einleiten von Chlorwasserstoff so lange fort, als von de flüssig gewordenen Gemisch solcher noch absorbirt wird. Das mit warme Wasser gewaschene Product wird event. durch Umkrystallisiren gereinig Das Benzodichlorhydrin ist flüssig; spec. Gew. 1·28 bis 1·5, Siedep. 2 bis 235° bei einem Druck von 150 mm. Das Salicyldichlorhydrin krysta lisirt in Nadeln vom Schmp. 45°, das p-Kresotindichlorhydrin schmilzt b 455°, das Anisdichlorhydrin bei 81°. Durch Erhitzen dieser Körper m 2 Mol. Salze aromatischer Säuren auf 180 bis 200° erhält man einfache od gemischte Glyceride; z. B.

$$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CH\cdot O\cdot CO\cdot C^6H^5 \\ | \\ CH^2Cl \end{array} + 2\,C^6H^4\!<\!\begin{array}{l} OH \\ COONa \end{array} = 2\,NaCl + \begin{array}{l} CH^2\cdot O\cdot CO\cdot C^6H^4\cdot OH \\ | \\ CH^2\cdot O\cdot CO\cdot C^6H^5 \\ | \\ CH^2\cdot O\cdot CO\cdot C^6H^4\cdot OH \end{array}$$

Das Tribenzoin schmilzt bei 70·5°, das Trisalicylin bei 79°, das Trianisin bei 103·5°, das Tri-p-Kresotin bei 118°, das Disalicylbenzoin bei 95°, das Dibenzosalicylin bildet eine ölige, nicht krystallisirende Masse. Die Glyceride sollen eine therapeutische Verwendung finden (D. P. 58396).

Die zuerst von Champion (Compt. rend. Bd. 72, S. 330), dann von Knecht und Appleyard (Ber. deutsch. chem. Ges., Bd. 22, S. 1120) aus Schafwolle dargestellte Lanuginsäure entsteht aus dieser in unbefriedigender, 6 Proc. nicht übersteigender Ausbeute. R. Möhlau stellt nun diese Säure in günstigerer Ausbeute aus anderen, Keratin enthaltenden minderwertigeren Stoffen, wie Rinderhorn, Hufe, Klauen, Nägel, Federn her, indem er diese Stoffe der Einwirkung siedender, wässeriger Lösungen von Baryt oder Aetzalkalien so lange unterwirft, bis die Hornsubstanz in Lösung gegangen ist. Hierzu genügt die Zeit von 1 bis 2 Stunden, gleichgültig, ob die Reaction bei erhöhtem oder gewöhnlichem Druck sich vollzieht. Die Lanuginsäure wird durch Ueberführen in das Bleisalz und Zersetzen derselben mit Schwefelwasserstoff gereinigt. Die Lanuginsäure soll in der Färberei und im Zeugdruck verwendet werden (D. P. 62328). Schützenberger, sowie Bleunard, welche keratinhaltige Stoffe längere Zeit auf hohe Temperatur mit einem grossen Ueberschuss von Barythydrat erhitzten, erhielten andere Spaltungsproducte.

Bei dem von Schönfeld in Frankfurt a. M. construirten Seifenformkasten sind nur die beiden Längsseitenwände durch Scharniere mit dem Boden verbunden, die beiden anderen Seitenwände aber in Nuten des Bodens und der Längsseitenwände eingesetzt. Diese Nuten erzeugt man durch wulstartiges Falten der Seiten der aus Blech bestehenden Wände. Die zum Kasten zusammengestellten Wände werden durch zwei über ihn gelegte Zugstangen mit Schraubmuttern zusammengehalten. Infolge dieser vereinfachten Construction erfordert das Auseinandernehmen des Formkastens nach dem Erhärten des Seifenblocks viel weniger Zeit, als es bei den bisher üblichen Formkasten mit Flantschen und Schraubbolzen oder Schraubzwingen der Fall ist. (D. P. 59557.)

Bei einer von Wünschmann in Leipzig angegebenen Kerzengiessmaschine werden die Kerzen gleich beim Giessen mit einem conischen Fussende, allenfalls auch mit umlaufendem Bunde, versehen (D. R. 57473).

Die von Keinke in Hamburg angegebene Giessform für Kerzen ist mehrteilig und zeichnet sich dadurch aus, dass beim Zerlegen der Form nach erfolgtem Guss gleichzeitig die Enden der Kerze polirt werden und die Spitze durch ein Messer abgeschnitten und so fertiggestellt wird. Die Form besteht aus einem Mittelstück, welches um drei Scharniere zu öffnen ist, einem Fuss, einem Kopf und einem Einguss mit einem Messer, welches beim Drehen des Eingusses den oben überschüssigen Teil der Kerze abtrennt (D. P. 61896).

Doelle in Leipzig stellt Kerzen mit farbigen Einlagen her. In die

Kerzen werden Rillen eingeschmolzen, die, nach Einsetzen der Kerzen in eine Form, mit farbigem Kerzenmaterial ausgegossen werden (D. P. 59603).

3. Harze, Firnisse, Kautschuk.

Einen gegen Hitze widerstandsfähigen Lackfirniss aus festen Fetten bezw. Fettsäuren und Bleioxyd stellt Meissl in Wien her (D. P. 60656). Talg, Knochenfett, Palmkernfett, Cocosfett od. dgl. oder Stearinsäure, Palmitinsäure etc. werden bei einer Temperatur von 250—300°, durch überhitzten Wasserdampf der Destillation unterworfen, solange bis der Blaseninhalt Zähflüssigkeit angenommen hat. Dieser Rückstand wird alsdann unter Beimengung von Mennige und etwas Bleiglätte mit auf 500° überhitztem Wasserdampf einige Zeit behandelt und sodann das auf 150—200° abgekühlte Product mit Steinöl verdünnt. Der auf solche Weise hergestellte Lack trocknet hart und mit glänzender Oberfläche und widersteht einer Temperatur von über 500° trockner und 250° nasser Hitze.

M. Bottler hat die afrikanischen Copale in Bezug auf ihre Verwendbarkeit zu Lacken geprüft (Bayr. Ind. u. Gew. Bl. 1892, 296, 308). Derselbe untersuchte die Löslichkeit in a) Chloroform, b) Aether, c) Gemisch von 3 Tln. Aether und 5 Tln. abs. Alkohol, d) Mischung gleicher Teile Benzol, Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl. Weisser Angolacopal löst sich in 5 Tln. Chloroform oder Aether trübe auf. Nach dem Aufquellen des Copalpulvers in Aether wird mit abs. Alkohol klare Lösung erzielt; in der Mischung d) erfolgt trübe Lösung. Aehnlich verhält sich roter Angolacopal. Mit Ausnahme des Congocopals, der sich in warmem Chloroform sowie in Mischung d) löst, erhält man mit den sonstigen Copalarten keine Lösung; diese quellen vielmehr nur zu einer gelatinösen Masse auf. Nach 48stündigem Erhitzen der Copale und darauf folgendem Schmelzen in einem Siebgefässe, wobei Verunreinigungen auf dem Siebe zurückbleiben, erhielt man Massen, welche, gepulvert und mit Glaspulver gemengt, sich gegen Lösungsmittel folgendermaassen verhalten. In einer Lösung von 1 Tl. Campher in 12 Tln. Aether waren löslich: Weiss- und Rot-Angolacopal, Weiss- und Gelb-Benguela, Congo-, Sierra Leone- und Sansibarcopal. In Aceton lösten sich: Weiss- und Rot-Angolacopal, Weiss-Benguela- und Sierra Leonecopal; teilweise löslich waren: Congocopal und Kieselcopal von Sierra Leone, fast vollständig: Gelb-Benguela und Sansibar. Man erhält einen ausgezeichneten, elastischen Copallack, wenn man 4 Tle. des gerösteten, hierauf geschmolzenen und nach dem Erkalten pulverisirten, sodann mit 4 Tln. Glaspulver innig gemengten Copals mit 12 Tln. campherhaltigen Aether übergiesst, einigemale tüchtig umschüttelt, 6 Tage bei einer Temp. von 15° C. stehen lässt und endlich unter abermaligem Schütteln 4 Tle. 90proc. Weingeist und $^1/_{20}$ Tl. rectificirtes Terpentinöl von gleicher Temperatur hinzufügt. Die obere, nur ganz wenig gelb gefärbte Schichte kann man sofort mit Aether, *in dem ein wenig* Terpentin aufgelöst wurde, benützen. Auf den Boden-

satz, der aus sehr wenig gequollenem Copal und Glaspulver besteht, kann man bis zur völligen Lösung wiederholt etwas campherhaltigen Aether giessen. Mit Ausnahme des Sierra Leonecopals und des Kieselcopals von Sierra Leone liefern alle übrigen Copalsorten bei obiger Behandlung klare Lacke. Bei den Sierra Leonecopalen ist zur vollständigen Klärung der Lösungen längere Zeit erforderlich. Bei Anwendung von Aceton destillirt man das Lösungsmittel zum grössten Teil ab und ersetzt es durch die entsprechende Menge 90proc. Alkohol.

Bei der Behandlung der westafrikanischen Copale mit Terpentinöl und fetten Oelen wurden keine befriedigenden Resultate erzielt. Ungeschmolzener Copal löst sich nicht, gerösteter und geschmolzener nur unter besonderen Umständen. Um eine Lösung, einen fetten Copallack zu erhalten, muss das Oel (Leinöl) bis zur schwachen Blasenbildung erhitzt und das heisse Oel in entsprechenden Portionen zu dem eben geschmolzenen Copale gegossen werden. Einen fetten Copallack erhält man nach folgender Vorschrift: Copal 560 g, Leinöl, 2 kg, Manganborat 5 g, Terpentinöl 1600 g.

Die Copallacke geben mit Teerfarben und andern Farbstoffen prachtvoll gefärbte sogen. Brillantlacke. Die mit Copallacken hergestellten Ueberzüge sind sehr glänzend und haltbar. Ihre Sprödigkeit wird durch einen Zusatz von Campher aufgehoben.

Zur Herstellung von neutralen trocknenden Anstrichölen mischt Sommer in Berkeley Tran, Chlorschwefel[1]) und Kohlenwasserstoffe in möglichst kaltem Zustande mit einander. Nach erfolgter „Sulfochlorirung" wird das Oel von den während der Reaction gebildeten Säuren befreit. Zu diesem Zwecke wird zunächst trockene Luft durch dasselbe geblasen, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen, und darauf Terpentinöl zu dem Präparat hinzugesetzt. Zuletzt wird noch, besonders wenn ein schnell trocknendes Präparat erhalten werden soll, demselben eine in Leinöl gelöste Manganseife beigemischt. (D. P. 57197.)

Als isolirende Tränkungsmasse für die Umspinnung von elektrischen Leitungen eignet sich nach Heyl in Charlottenburg ein Gemisch von Seifen verschiedenen Oelen, Harzen und hochsiedenden Kohlenwasserstoffen. Die in der Masse enthaltenen Säuren werden durch geeignete Basen gebunden. Die Isolirmasse soll durch grosse Haltbarkeit, Geschmeidigkeit und elektrische Widerstandsfähigkeit sich auszeichnen. (D. P. 60162.)

Ueber verschiedene Beimischungen zu Kautschuk und Guttapercha haben Heinzerling und Pahl Untersuchungen ausgeführt. (Verh. V. f. Gew. 1891, 351.) Gebräuchliche Zusätze sind: Schwefel, Schwefelmetalle (Schwefelantimon), Zinkoxyd, Bleioxyd, Kreide, Aetzkalk, Magnesia, Schwerspat; von organischen Körpern: Oelkautschuk (erhalten aus Oel u. Schwefel), Fastice oder Oelsurrogat (aus Schwefelchlorür und Oelen), Paraffin, Harz, Harzöl, gemahlener alter Kautschuk, Glycerin. Die Kautschukwaren aus

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 12, 330; 13, 366.

Weichgummi leiden bedeutend beim Lagern, und zwar die mit vielen mineralischen Beimischungen versetzten erheblicher als reine Kautschukwaren. Neben der fast immer eintretenden Auswitterung von Schwefel wird die Elasticität und Weichheit geringer. Ebenso wird die Isolation beeinflusst, während das Verhalten gegen den Einfluss chemischer Lösungsmittel ziemlich gleich bleibt. Der Einfluss der organischen Beimischungen, wie Paraffin, Oelkautschuk, vulcanisirte Oele, ist bei dem Lagern ein viel geringerer als derjenige der mineralischen Beimischungen. Paraffin scheint kaum einen besonderen Einfluss bei längerer Lagerung auszuüben. Besonders schädlich für die Haltbarkeit sind gewisse, mehr als Geheimmittel zu betrachtende Beimischungen, wie sog. Metallschwefel, Paste etc. Beimischungen, wie Zinkoxyd und Kreide, üben in dem noch nicht gelagerten Kautschuk einen fördernden Einfluss durch Erhöhung der Festigkeit und Isolation aus, verlieren aber bei einer längeren Lagerung diese fördernden Eigenschaften. Anorganische Zusätze beeinflussen alle die Festigkeit günstig, verringern aber die Elasticität. Die mit basischen Beimischungen, wie Magnesia, Zinkoxyd, Bleioxyd, Kalk (Kreide) versetzten Sorten werden von Säuren stärker angegriffen, als reine Kautschukwaren, zeigen aber bisweilen grössere Widerstandsfähigkeit gegen Oele. Die Einwirkungen der Alkalien auch von Leuchtgas sind ganz gering. Organische Beimischungen erhalten das Isolationsvermögen ausgezeichnet, einige wie Paraffin, Harz, Pech erhöhen es sogar. Mit Ausnahme der mit vulcanisirten Oelen versetzten Sorten wird der Tragmodul wenig beeinflusst, ungünstig wird dagegen das Verhalten gegen die mechanischen Beanspruchungen. Alle mit organischen Beimischungen versetzten Kautschukwaren sind weniger widerstandsfähig gegen den Einfluss der Wärme.

Gegen chemische Einflüsse verhalten sich die mit organischen Beimengungen versetzten Kautschuksorten wie reiner Kautschuk. Die mit Oelkautschuk versetzten Sorten zeigen sogar grössere Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung der Säuren, Oele und des Leuchtgases.

Hinsichtlich des Hartgummis zeigte sich, dass organische Beimischungen (Harzöl, Colophonium) Tragmodul und Festigkeitsmodul verringern, aber gegen Chemikalien mit Ausnahme der Oele, welche geringe Quellung hervorrufen, keine Veränderung veranlassen. Asphalt erhöht die Elasticität, auch die Festigkeit, veringert aber etwas den Tragmodul. Gegen Oele verhält sich der mit Asphalt versetzte Kautschuk besser als reiner Kautschuk. Die organischen Beimischungen erhöhen das Isolationsvermögen. Kalk, in mässigen Mengen (30 bis 40 Proc.) dem Kautschuk zugesetzt, erhöht die Festigkeit und Elasticität, vermindert den Tragmodul. Magnesia in mässigen Mengen vermehrt sowol den Trag- wie den Festigkeitsmodul, verringert aber die Elasticität bedeutend. Das Isolationsvermögen wird durch Kalk verbessert, durch Magnesia verschlechtert. Wenn beide, sowol Kalk wie Magnesia, in grossen Mengen, bis zu 60 Proc., dem Kautschuk zugesetzt werden, so macht sich wieder ein Rückgang ihrer fördernden Eigenschaften auf die

mechanischen Beanspruchungen geltend. Der Einfluss des Schwefels macht sich, wenn derselbe in grösseren Mengen zugesetzt und die Vulcanisirung auf längere Zeit, z. B. 10 Stunden ausgedehnt wird, dadurch bemerkbar, dass die Kautschukmasse gegen chemische Einwirkungen vollständig indifferent wird. Festigkeit und Tragmodul werden ganz vorzüglich, während die Elasticität sehr verringert wird, die Isolation wird ebenfalls verbessert.

Räthit, ein aus Amerika kommender Gummistoff, welcher grosse Haltbarkeit zeigt, bei geringerer Elasticität als sie Gummi besitzt, besteht nach einer Notiz der Gummi-Zeitung aus einem Gemenge von reinem Gummi mit Schwefel und Seidenfaser, welch letztere möglichst fein zerteilt ist.

Die von Barton in Cleveland, Ohio, construirte Maschine zum Umwickeln der Gummischläuche mit Geweben (Fig. 144) besteht aus zwei von einem Antriebsmechanismus in gleicher Richtung gedrehten Wickelwalzen *W*, welche auf Antifrictionsrollen gelagert sind und die Länge des Gummirohres besitzen, sowie einer von einem auf- und niedergehenden Hängearme *H* gehaltenen Rollwalze *R*, welche gegen das auf einen Dorn gezogene zwischen den Wickelwalzen liegende Gummirohr drückt. Der Hängearm wird durch Federn *F* nach abwärts gedrückt, und Greifteile halten die obere Wickelwalze, während dieselbe mittelst der Schraubspindel *S* von der Welle *L* aus auf- und abwärts bewegt wird. Vor Einführung des Dornes in das Gummirohr wird es einseitig verschlossen und inwendig mit Specksteinpulver bestreut; es wird dann beim Eintreiben des Dornes die im Innern eingeschlossene comprimirte Luft über den Dorn hinausgetrieben, was die Einführung des Dorns erleichtert. Auch zum Einschieben der Metalldorne ist eine Vorrichtung angegeben (D. P. 59500).

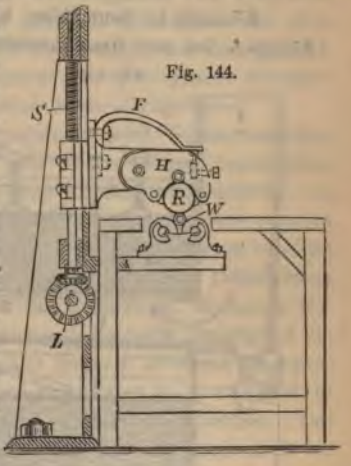


Fig. 144.

Farjasse in Paris, Verfahren zur Herstellung von Kautschukgegenständen, insbesondere von Spielwaaren, durch Ausstanzen. (D. P. 59331.)

Um Abfälle von vulcanisirtem Kautschuk zu entschwefeln, werden dieselben nach Bilderbeck Gomess in London zerkleinert und mit Schwefelsäure und Eisenspänen behandelt. Das Eisen soll, wie der Erf. hervorhebt, möglichst kohlereich sein. Nach Lösung des Eisens wird das Kautschuk von der Lösung getrennt und mit Alkalilösung ausgekocht, bis kein Schwefel mehr nachweisbar ist. Dann wird das Kautschuk gewaschen, getrocknet und zu einer homogenen Masse geknetet (D. P. 61961).

Sinclair Fairfax in London stellt plastische Massen, welche zum Ueberziehen von Geweben, Papier, Leder u. s. w., zur Herstellung dünner Häut-

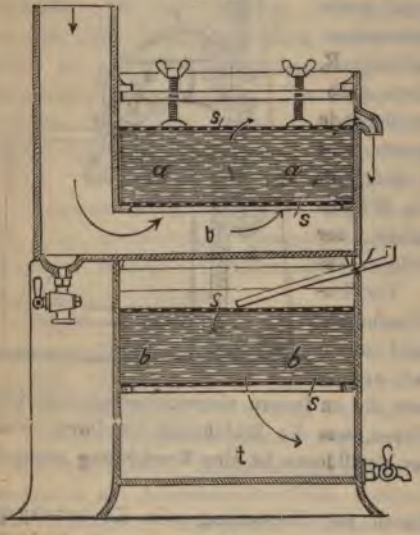
chen, sowie als Ersatzmittel für Kautschuk dienen, her, indem geschwefelte Oele (Pflanzenöle, welche mit Schwefel auf 210° erhitzt worden sind, wobei reichlich Schwefelwasserstoff entweicht) mit Pyroxylin oder löslicher Nitrocellulose und Amyl-, Propyl- oder Butylacetat oder Mischungen dieser Lösungsmittel unter einander oder mit Petroleumnaphta, eventuell noch unter Zusatz von Farbmitteln und von Campher innig vermischt werden (D. P. 61462).

Ein von Schmahl in Berlin angegebenes Farbenbindemittel besteht aus 10 Tln. gekochtem Leinöl, 10 Borax, 5 Dextrin, 2 Leim und 6 Tln. Roggen- oder Weizenmehl. (D. P. 56689.)

4. Schmiermittel.

Köllner in Neumühlen hat seinen Apparat zum Reinigen von dickflüssigem Oel und Maschinenfett[1]) weiter abgeändert, Fig. 145. Der Körper oder das Gehäuse des Oelfilters wird jetzt in zwei Teilen hergestellt, und die durch gelochte Platten *ss* zusammengehaltenen Filterschichten in demselben werden über einander angeordnet, so dass das zu reinigende Oel die obere Filterschicht *a* von unten nach oben und die untere Schicht *b* von oben nach unten durchdringt. Durch diese Anordnung wird bei geringer Bodenfläche eine verhältnismässig grosse Filtrirfläche gewonnen. Die Pfeile deuten den Weg des Oeles bei der Filtration an. (D. P. 56582.)

Fig. 145.



Ueber die Untersuchung der Mineralschmieröle machen Veith und Schestopal (Chem. u. Techn. Z. 1892, 1004) Mitteilung. Ein Schmieröl muss 1) neutral sein, 2) genügenden Körper, „Fettigkeit" haben, 3) einen bestimmten Minimalflammpunkt besitzen, 4) bei nicht zu geringer Temperatur stocken, 5) wasserfrei sein und kein Salz und Schlammteile enthalten, 6) geringen Harz- resp. Teergehalt haben.

1) Spuren von Säure weisen Verf. nach, indem sie sehr verdünnte Methylorangelösung als Indicator mit der doppelten Menge erwärmten Oeles schütteln, und die bei Anwesenheit von Säure rosa bis rotgewordene Farbe des ausgeschiedenen methylorangehaltigen Wassers mit der der ursprüng-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 366.

lichen Lösung verglichen. Alkali ist ähnlich durch Versetzen des mit heissem Wasser geschüttelten Oeles mit alkoholischer Phenolphtaleinlösung (1:40) nachzuweisen. Eine Rosa- oder Rotfärbung des Wassers zeigt die Anwesenheit von Lauge an.

2) Die Bestimmung der Viscosität als Wertmesser für die Schmierfähigkeit (Fettigkeit) ist mit dem Engler'schen Viscosimeter auszuführen, welches die Verf. etwas modificirt haben.

3) Den Flammpunkt kann man in für technische Zwecke genügender Weise dadurch ermitteln, dass man einen etwa 60 cbcm fassenden Porcellantiegel von 55 mm Durchmesser bis dem Oele bis zu 8 mm unter dem Rande füllt, bis zu dieser Höhe in ein Sandbad steckt und langsam erhitzt, während ein Thermometer ins Oel taucht. Bei Beginnen von Dampfentwicklung nähert man eine kleine Gasflamme dem Oel, mit welcher man über die ganze Oberfläche streicht und notirt die Temperatur, bei der ein Aufflammen und sofortiges Erlöschen wahrnehmbar ist. Für genaue Versuche wird der von Martens verbesserte Pensky'sche Apparat empfohlen.

4) Das Verhalten bei niedrigen Temperaturen wird folgendermaassen geprüft. Zwei gleichweite Reagensgläser von 18 bis 20 mm Durchmesser werden mit je 5 cbcm Oel gefüllt und in eine Kältemischung gestellt. In das eine Gläschen taucht ein Thermometer ein, während in dem anderen ein Glasstäbchen sich befindet, das man in der Flüssigkeit langsam von Zeit zu Zeit hebt, um die Consistenz zu prüfen. Man sieht an den Oeltröpfchen die Uebergangsstadien vom Trübwerden bis zur Erstarrung; in diesem Momente zieht man das zweite Gläschen heraus und liest die Temperatur ab.

5) Zur Prüfung auf Wasser wird das Oel langsam in einem Porcellantiegel im Sandbade erwärmt. Wasser in noch so geringen Mengen verursacht ein Schäumen des Oeles, bei grösseren Mengen ein Stossen desselben. Der Schaum verschwindet erst bei einer Temperatur von 130—140°, je nach der Consistenz der Oele. Verschwindet der Schaum gänzlich, so lässt sich der Wassergehalt annähernd quantitativ feststellen, doch darf alsdann das Oel nur auf 110° erwärmt werden. Zum Nachweis suspendirter Verunreinigungen erwärmt man das Oel in einem Reagensgläschen und giesst es dann aus; an den Wänden setzen sich diese Partikelchen ab. Schleim erkennt man, indem gleiche Teile Oel und Wasser in einem Reagensglas erwärmt und stark geschüttelt werden. Bildet sich zwischen Oel und Wasser eine weissgraue Schicht, dann ist Schleim (Seife) vorhanden. Ist das Oel rein, dann scheidet sich das Wasser klar und scharf von dem Oel ab.

6) Den Teergehalt (Harz) zu bestimmen, ist insofern von Wichtigkeit, weil er Aufschluss über den Raffinationsgrad giebt. 40 cbcm Oel werden mit 40 cbcm raffinirtem Benzin gemischt und mit 20 cbcm conc. Schwefelsäure versetzt und abermals tüchtig 2—3 Minuten gemischt, worauf aus der Volumzunahme der Säure der Theergehalt des Oeles im Volum berechnet wird. — Die Bestimmung des specifischen Gewichtes ist nach Ansicht der Verf. ziemlich belanglos.

Zu dieser Abhandlung macht Holde (Chem. u. Techn. Z. 1892, 1068) verschiedene kritische Bemerkungen, die von Veith (ib. S. 1100) eine Beantwortung finden.

Daeschner (Chem. u. Techn. Z 1892, 1131) beschreibt zwei Apparate zur Prüfung des Kältepunktes und Flammpunktes, welche bei einigen deutschen Bahnverwaltungen neuerdings Lieferungen von Mineralöl zu Grund gelegt werden. Die Verwaltungen verlangen, das Sommeröl solle bei — 5°, das Winteröl bei — 15° noch fliessend sein, d. h. es soll, einem gleichbeibenden Drucke von 50 mm Wassersäule ausgesetzt, in einem Glasröhrchen von 6 mm innerer Weite noch mindestens 10 mm in einer Minute steigen. Vor der Prüfung auf den Kältepunkt soll das Oel mindestens eine Stunde lang ohne Erschütterung dem Kältegrade ausgesetzt gewesen sein, bei dem es untersucht werden soll. Zu diesem Zwecke wird es in einem offenen, graduirten Glasröhrchen in eine gefrierende Salzlösung gestellt. Zur Feststellung des Entflammungspunktes soll die Erwärmung in einem offenen, cylindrischen Porcellantiegel von 4 cm Höhe und 4 cm Durchmesser stattfinden; der Tiegel wird bis auf 1 cm vom Rande mit dem zu prüfenden Oele gefüllt und zum Erhitzen auf ein Sandbad gestellt. Zur Entzündung der Dämpfe dient eine etwa 10 mm lange Gasflamme.

Die bisherigen Methoden zur Bestimmung der Zusammensetzung von Schmierölen, die Kohlenwasserstoffe und verseifbare Oele enthalten, bestehen in der Verseifung der Fette und Trennung der Säuren von den Kohlenwasserstoffen. Da diese Verfahren zu lange Zeit in Anspruch nehmen, empfiehlt H. Gripper (Chem. News 1892, 65, 27) die folgende, auf 2—3 Proc. genaue Methode, welche nur 1 Stunde erfordert. Das Verfahren ist eine Ausdehnung des Köttsdorfer'schen Processes. Man verseift $2^1/_2$ g der Probe mit 25 cbcm alkoholischer n/3 (wenn mehr als 50 Proc. verseifbare Oele vorhanden n/2) Kalilauge und titrirt mit n/2 Salzsäure unter Verwendung von Phenolphtalein als Indicator. Die mit den gewöhnlich verwandten Oelen erhaltenen Werte sind:

	KOH-Absorption	Verseifungsäquiv.
Braunes Baumwollsamenöl	22·27 Proc.	252
„ Rapsöl	20·03 „	280
Ochsenklauenöl . . .	18·70 „	300
Sachmalz } Talg }	19·30 „	290
Ricinusöl	17·90 „	313

Die Kaliabsorption schwankt zwischen 17·90 und 22·27 Proc. Als Wert für die unbekannte Mischung von seifbarer Substanz im Schmieröl wird das Mittel 20·08 angenommen. 4·98 Tle. Oel werden also von 1 Tl. KOH verseift. Man muss weiter das spec. Gew. der Kohlenwasserstoffe kennen. Zu diesem Zwecke erhitzt man die titrirte Flüssigkeit zum Sieden und filtrirt durch ein mit heissem Wasser angefeuchtetes Filter, auf dem die Kohlenwasserstoffe zurückbleiben. Das spec. Gew. derselben wird dann nach Hager's Schwimmprobe bestimmt. Daraus ergiebt sich, wenn man das

Vol. Gew. der Mischung kennt, auch das spec. Gew. des verseifbaren Oeles. (D. Chem. Z. 1892, Jan.)

Archbutt giebt folgenden Gang zur Untersuchung von Schmierfett an (Journ. soc. Chem. Ind. 1892, 494). 10 g desselben werden mit Aether zerrieben, die Mischung wird in einem Scheidetrichter wiederholt mit je 10 cbcm Salzsäure von 1·1 Vol. Gew. geschüttelt, bis alle Metalle entfernt sind. (Eisen und Aluminium werden nur durch starke Säuren aufgenommen). Die zurückbleibende ätherische Lösung (a) wird 3 bis 4 mal mit je 10 cbcm Wasser gewaschen. Die saure Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt und der Aether der Hauptlösung zugefügt. Die saure Lösung wird auf Metalle untersucht.

Die ätherische Lösung (a) wird vorsichtig (um Emulsionsbildung zu vermeiden) mit einer Mischung aus 10 cbcm 10 proc. Aetznatronlösung, 4 cbcm methylirtem Spiritus und 35 cbcm Wasser geschüttelt. Der alkalische Auszug wird mit Aether gewaschen, dann der Aether der Hauptlösung (c) zugefügt. Die gewaschene Lösung wird angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung (b) hinterlässt nach dem Verdunsten die fetten Säuren und den grössten Teil des vorhandenen Harzes.

Die ätherische Lösung (c) wird verdunstet, das zurückbleibende Fett zur Controle gewogen, alsdann verseift und die alkalische Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung (d) enthält Kohlenwasserstoffe, Cholesterin, unverseifbare Bestandteile, höhere Alkohole etc. etc.

Die alkalische Lösung wird angesäuert, und die dem Gehalte des Schmiermittels an neutralen Fetten entsprechenden Säuren werden bestimmt. Etwa vorhandenes Harz findet sich zum Teil hier (Bayr. Ind. u. Gew. Bl. 1892, 118).

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1891 die		im Jahre 1890 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Terpentinharzen (von Nadelhölzern), auch gereinigten; Terpentinen (Terpentinbalsamen)	754 744	101 239	722 256	90 287
„ Terpentinöl und anderes Harzöl; auch Campheröl	158 224	14 827	145 743	14 814
„ Kautschuk und Guttapercha, roh oder gereinigt	44 098	7 544	38 895	8 607
„ Baumöl (Olivenöl) in Fässern . . .	34 989	1 328	27 648	1 252
„ Baumöl (Olivenöl) in Fässern, amtlich denaturirt	88 748	—	71 044	—
„ anderen Speiseölen in Fässern . .	40 172	10 069	34 055	5 479
„ Baumwollensamenöl (Cottonöl) in Fässern	213 657	35	194 580	11
„ Leinöl in Fässern	373 846	622	357 083	811

Waarengattung	im Jahre 1891 die		im Jahre 1890 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Palm-, Palmnuss-, Cocosnuss- und Bassiaöl, auch anderem vegetab. Talg	161 506	176 228	147 054	166 387
„ Cacaoöl (Cacaobutter) in consistenter Form (Blöcken, Tafeln etc.)	2 429	103	3 074	143
„ Rüböl, Rapsöl in Fässern	2 279	100 620	8 505	61 948
„ Schmalz von Schweinen und Gänsen, sowie andere schmalzartige Fette	875 343	1 484	910 277	1 364
„ Stearin- und Palmitinsäure, Paraffin, Walrat und ähnliche Kerzenstoffe	9 593	14 454	10 674	17 993
„ Fisch- und Robbenspeck, Fisch-, Robben- und Sardellentran; Wallfett	124 008	1 871	142 668	1 948
„ Talg, roh; geschmolzen oder gepresst (Presstalg)	108 133	6 812	132 232	5 925

XXIX. Wasser.

1. Atmosphärisches Wasser.

V. Marcano und A. Müntz (C. r. **113,** 779) fanden in der Luft der Tropen (Caracas, Venezuela) weniger freies Ammoniak, als in derjenigen des gemässigten Klimas, dagegen mehr Ammoniak in Form des Nitrates. Regenwasser enthielt daran im Liter durchschnittlich 1·55 mg (0·37—4·01 mg).

A. Levy (C. r. **113,** 804) bringt eine Zusammenstellung der bisher im Regenwasser gefundenen Ammoniakmengen, welche zwischen 1·4 und 4·6 mg pro Liter schwanken. Regen von Montsouris enthielt von 1876—1890 im Mittel 2·2 mg.

2. Tellurische Wässer.

K. Natterer (Monatsh. Ch. **12,** 323) teilt seine Untersuchungen des Wassers vom östlichen Mittelmeer mit. Die Mineralbestandteile von verschiedenen Stellen des jonischen Meeres bis zur nordafrikanischen Küste zeigten fast keine Abweichungen, auch die gelösten Gase waren ziemlich gleich. Das Wasser vom Grunde des Jonischen Meeres enthielt neben freiem Sauerstoff viel leicht oxydirbare Stoffe, zum Teil auch Ammoniak.

Roozeboom (Rec. trav. chim. de Pays-Bas **10,** 91) fand im Nordseewasser der holländischen Küste 0·1 bis 0·4 mg Ammoniak pro Liter und eine Oxydirbarkeit 2 bis 7·2 mg Kaliumpermanganat entsprechend, die suspendirten Stoffe meist unter 30 mg.

H. L. Russel (Z. Hyg. **11,** 165) beschreibt die bacteriologische Beschaffenheit des Wassers und des Schlammes aus dem Golf von Neapel.

Nach Essner (Bull. soc. ch. [3] **6,** 148) enthalten einzelne Grundwässer von Port-Vendres freie Schwefelsäure, herrührend von der Oxydation darin enthaltenen Eisenvitriols.

Das Mineralwasser von Finca Muracatao (Prov. Salta, Argentinien) enthält nach Canzoneri (Gaz. chim. II. **21,** 462) im Liter:

SiO^2	0·05 g	$MgCl^2$	0·012 g	K^2CO^3	0·047 g
NaCl	1·24 „	$CaCl^2$	0·392 „	$Ca(HCO^3)^2$	0·109 „
KCl	0·081 „	$CaSO^4$	0·042 „	Fe^2O^3 u. Al^2O^3	0·004 „

Devarda (Jahrb. d. k. k. geol. Wien. Reichsanst.; Chem. CBl. **62,** II. 365) fand im Mineralwasser von Costalta im Piné-Thale im Liter:

NaCl	1·4 mg	Na^2SO^4	21·42 mg	$FeCO^3$	30·73 mg
K^2SO^4	4·37 „	$CaCO^3$	10·66 „	$MnCO^3$	4·05 „
$CaSO^4$	549·66 „	$MgCO^3$	68·25 „	$Al^2O^3 3SiO^2$	16·14 „
freie CO^2	24·90 „	halbgeb., gebd. CO^2	107·30 „	SiO^2	7·65 „

Die Lautenthaler Soolquelle scheidet Absätze ab, die nach G. Lattermann (J. preuss. geol. Landesanst; Jahrb. Mineral. 1891, I. 248) barium- und strontiumhaltig sind. Das Wasser enthält im Liter:

0·314 $BaCl^2$	10·509 $CaCl^2$	67·55 NaCl
0·854 $SrCl^2$	3·219 $MgCl^2$	0·359 KCl

Die Soole vom Gaisberg (Salzburg) enthält nach v. John (Chem. CBl. **62,** II. 682) im Liter:

NaCl	35·69 g	$MgCl^2$	4·06 g	0·0062 g NaBr
$CaCl^2$	7·03 „	NaJ	0·0098 „	0·0196 „ $FeCl^2$

Summa der Mineralbestandteile 46·85 g. Spec. Gew. des Wassers 1·030 g.

Nach G. Rupp (Z. angew. Ch. 1891, 448) besitzt die neue Stahlquelle „Melusinenquelle“ in Griesbach (Schwarzwald) ein spec. Gew. von 1·0025 und enthält im Liter:

$Fe(HCO^3)^2$	55·12 mg	$KHCO^3$	34·82 mg	$Ca^3(PO^4)^2$	0·20 mg
$Mn(HCO^3)^2$	1·09 „	$SrSO^4$	4·01 „	Al^2O^3	3·00 „
$Mg(HCO^3)^2$	250·37 „	$CaSO^4$	246·58 „	SiO^2	34·60 „
$Ca(HCO^3)^2$	946·10 „	NaCl	25·87 „	freie CO^2	1930·31 „
$NaHCO^3$	416·09 „	LiCl	Spuren	Org. Substanz	Spur

Summa der Mineralbestandteile 3948·16 mg.

Die Stahlquellen von Rennes les Bains (Andes) haben nach Ed. Willm (C. r. **113,** 17) folgende Zusammensetzung:

	Madeleine		Cercle	d'Amont	des Demoiselles
	1	2	3	4	5
Temperatur	13·6°	14·6°	16·6°	13°	13·5°
CO^2	0·0367 g	0·1168 g	0·0084 g	0·1663 g	0·0852 g
$FeSO^4$	0·1520 „	0·1140 „	0·0360 „	0·1543 „	0·0141 „
$Al^2(SO^4)^3$	0·0644 „	0·0248 „	0·0154 „	0·0963 „	0·0390 „
$CaSO^4$	0·1390 „	0·1752 „	0·0784 „	0·3040 „	0·0933 „
$MgSO^4$	0·0268 „	0·0309 „	0·0199 „	0·0318 „	0·0105 „
Na^2SO^4	0·0069 „	0·0162 „	0·0129 „	0·0102 „	0·0072 „
K^2SO^4	0·1701 „	—	0·0117 „	0·0369 „	0·0296 „
NaCl	0·0091 „	0·0111 „	0·0076 „	0·0229 „	0·0102 „
SiO^2	0·0409 „	0·0264 „	0·0366 „	0·0754 „	0·0464 „
Feste Stoffe	0·6092 „	0·3986 „	0·2155 „	0·7318 „	0·2519 „

Vier der Wässer enthalten freie Schwefelsäure.

Im Eisensäuerling Friedrichsquelle von Zeidelweid (bei Landau in Böhmen) fand C. v. John (Jahrb. d. k. k. Wien. Reichsanst. **41,** 73) im Liter:

K_2SO_4	21·22 mg	$LiHCO_3$	4·29 mg	$Fe(HCO_3)_2$	8·33 mg
Na_2SO_4	23·09 „	$Ca(HCO_3)_2$	93·93 „	$Mn(HCO_3)_2$	2·45 „
NaCl	30·22 „	$Mg(HCO_3)_2$	141·93 „	$CaHPO_4$	0·13 „
$NaHCO_3$	97·66 „	B_2O_3	Spuren	Freie CO_2	289·26 „
SiO_2	39·54 „				

R. Fresenius (J. pr. Ch. **45,** 287) fand das Wasser des „Julianenbrunnens“ (I.) und „Georgenbrunnens“ (II.) im fürstl. Bade Eilsen (Bückeburg) wie folgt zusammengesetzt (pro 1000 g Wasser):

	I.	II.		I.	II.	
$CaSO_4$	2·093 g	1·948 g	$Mg(HCO_3)_2$	0·4768 g	0·4162 g	
$SrSO_4$	0·019 „	0·026 „	$Fe(HCO_3)_2$	0·00132 „	0·00068 „	
$MgSO_4$	0·178 „	0·246 „	$Mn(HCO_3)_2$	0·058 mg	0·061 mg	
Na_2SO_4	0·020 „	0·123 „	Calciumborat	1·024 „	0·026 g	
K_2SO_4	0·094 „	0·0116 „	Calciumsilicat	0·0463 g	0·0523 „	
NaCl	0·190 „	0·1068 „	Thonerdephosphat	0·155 mg	0·060 mg	
LiCl	0·0006 „	0·0013 „	Thonerde	0·126 „	0·136 „	
NH_4Cl	0·001 „	0·0022 „	CO_2 halbgebund.	86·82 cbcm	75·91 cbcm	in 1000 cbcm Wasser
NaJ	0·005 mg	0·005 mg	CO_2 freie	55·04 „	15·49 „	
NaBr	5·84 „	0·0049 „	H_2S	34·21 „	32·22 „	
Spec. Gew. bei 17·5°	1·00308	1·00298	Kohlenwasserstoff	3·14 „	0·29 „	
			N	22·73 „	17·75 „	

W. F. Hillebrand (Sill. Am. J. [3] **43,** 418) untersuchte zwei zinkhaltige Quellen aus Missouri (Joplin und Seneca, Newton County).

Von den Thermen von Bormio (Ortlergebirge) besitzt nach W. v. Gümbel (Bayr. Acad. d. Wiss. 1891, 79; Chem. CBl. **62,** II. 567) die Pliniusquelle (No. 1) eine Temperatur von 38·3, die Ostgothenquelle (No. 2) 39° C. und die Martinsquelle 38° C., sie enthalten Gramme im Liter:

	No. 1	No. 2	No. 3		No. 1	No. 2	No. 3
$CaSO_4$	0·4423	0·4280	0·4863	$MgCO_3$	0·0038	0·0019	—
$MgSO_4$	0·2400	0·2362	0·2520	Fe_2O_3	0·0005	0·0005	$FeCO_3$ 0·0025
Na_2SO_4	0·0767	0·0795	0·0604	$MnCO_3$	Spur	Spur	Spur
K_2SO_4	0·0037	0·0007	0·0181	Al_2O_3	0·0137	0·0042	—
NaCl	0·0012	0·0010	0·0112	P_2O_5	Spuren		0·04 mg
KCl	0·0109	0·0109	—	SiO_2	0·0164	0·0062	0·0207
$CaCO_3$	0·1283	0·1429	0·1735	Summe	0·9375	0·9124	1·02614

Die Quelle des „römischen Bades“ und die „Augenquelle“ ergaben:

Trockenrückstand	0·8650 g	Trockenrückstand	0·9740 g
MgO	0·0568 „	Fe_2O_3	0·0100 „
SO_3	0·5070 „		
Cl	0·0025 „		

Die Arbeit enthält noch eine Analyse des Schlammes dieser Quellen, welcher zu Heilzwecken Verwendung findet.

Die Temperatur der Thermalquelle von Sclafani beträgt nach E. Paternò (Gaz. chim. **21,** 40) 32·9° C., das spec. Gew. 1·0074, der Rückstand beträgt 12·510 g pro Liter.

Nach Dambergis (Gaz. chim. **21,** II. 462) besitzen die 60 Quellen der Thermen von Aedepsos (Griechenland) Temperaturen, welche zwischen 28—77° C. schwanken; sie enthalten vorwiegend Chlornatrium (18 bis 27 g im Liter).

3. Wasserversorgung. — Reinigung des Wassers für häusliche und gewerbliche Zwecke.

F. Katzer (Jahrb. d. k. k. Reichsanst. Wien **41**, 81) fand für die Wasserversorgung von Wrschowitz bei Prag die Grundwässer aus dem sandigen Alluvialterrain geeigneter als diejenigen aus dem Grauwackengebiet.

Ueber Wasserversorgung von Städten mit Genusswasser und Verteilung von zweierlei Arten Wasser mittelst gesonderter Leitungsnetze handeln Vorträge von Binnie, Bechmann und Matthews (Intern. Congr. f. Hyg. London 1891; J. Gasbel. u. Wasservers. **34**, 688).

Despeignes und Lortet (CBl. Bact. **10**, 563) weisen nach, dass das filtrirte Rhonewasser sowie die Brunnen und Quellen der Stadt Lyon als Trinkwasser sich nicht eignen. Verff. wollen eine doppelte Leitung für Lyon, indem zu der schon bestehenden Leitung des filtrirten Rhonewassers noch diejenige von bacterienfreiem Quellwasser hinzugefügt wird.

G. Banti (CBl. Bact. **10**, 804) konnte einen Zusammenhang zwischen der Ende 1891 in Florenz aufgetretenen Typhusepidemie und dem Leitungswasser von Monterfeggi constatiren.

Nach Nielsen (Hyg. Rundsch. **1**, 509) wird Kopenhagen teils durch Oberflächenwasser (aus dem Sönder- u. Dambussee), teils durch Grundwasser versorgt. Das Seewasser gelangt zunächst in Klärbassins und von da auf Filter. Das Wasser ist filtrirt fast bacterienfrei. In der Stadtleitung sind mehr Keime vorhanden, als unmittelbar nach der Filtration. Durchschnittlich hielten die Filter 90—99 Proc. der Keime des unfiltrirten Wassers zurück. Viele Wasserkeime vermögen das Wasser zu verbessern; der Filterbetrieb ist wesentlich von biologischen Processen im Filter selbst abhängig.

Zum Nachweis von Typhusbacillen im Wasser benutzt E. Parietti (Riv. d. hig. e. San. publ. No. 11; Hyg. Rundsch. **1**, 337) eine carbolsäurehaltige Bouillon, in der nur die Typhusbacillen gedeihen, die typhusähnlichen aber nicht wachsen. — Kamen (CBl. Bact. **11**, 33) konnte im Trinkwasser zu Bojan, als dort eine kleine Typhusepidemie herrschte, mittelst dieses Verfahrens Typhusbacillen nachweisen. — Eine ähnliche Nährlösung verwendet Peré (J. pr. Ch. **32**, 547) für den gleichen Zweck.

N. Jaeger (Z. Hyg. **10**, 197) teilt Beobachtungen über den Zusammenhang einer Typhusepidemie und Wasserversorgung mit. Malvoz, die bacteriologische Beschaffenheit des Lütticher Wassers (CBl. Bact. **10**, 197).

B. Riche (J. Pharm. Chim. [5], **24**, 105) legt die Principien der Sterilisation und Filtration des Wassers durch Hausfilter dar. Am vollkommensten functionirt das Chamberland-Filter in der André'schen Abänderung.

Der von der Société Geneste, Herscher & Co. (D. P. 60232) hergestellte Apparat zum Sterilisiren von Wasser besteht aus einem Kessel, in welchem das Wasser gekocht wird, aus mehreren Gegenstromkühlern, aus einem mit Kieselsteinen und leicht löslichen Kalksalzen gefülltem Behälter,

in welchem das sterilisirte Wasser die Kalksalze, welche sich beim Kochen abgesetzt haben, wieder aufnimmt, und schliesslich aus einem Luftzuführungsapparat, bei dem die Einführung der Luft in das Wasser in der Weise erfolgt, dass man das sterilisirte und abgekühlte Wasser in ein vor den Keimen der atmosphärischen Luft geschütztes Gefäss hineinfallen lässt. Der Kessel ist mit einer Einrichtung versehen, die das Ueberfliessen des Wassers nur gestattet, wenn dasselbe eine genügend hohe Temperatur erreicht hat. Sobald das Kochen in dem Apparat aufhört, ist auch seine Wirksamkeit beendet. Unter Einwirkung des Dampfdruckes steigt das kochende Wasser in dem Kessel unter Vermittelung eines breiten, in denselben hineinreichenden Rohres in einen darüber befindlichen Behälter. Hört die Entwickelung von Dampf auf, so tritt alles Wasser in den Kessel zurück, und das Ueberfliessen desselben ist unterbrochen.

Nach dem Verfahren der Société Rouart Frères & Co. (D. P. 58829) führt man das Wasser in ununterbrochenem Strome dem bereits sterilisirten Wasser zur Abkühlung des letzteren entgegen, erhitzt es auf seinem weiteren Wege behufs Sterilisirung und kühlt dasselbe schliesslich durch das noch zu sterilisirende, in den benutzten Apparat bereits eingeströmte Wasser ab.

C. Piefke (J. Gasbel. **34**, 207 u. 228) hat Ermittelungen[1]) an einem grossen Sandfilter über das Verhalten desselben zu Bacterien angestellt. Im Anfange einer Filtrationsperiode ist die Zurückhaltung der Bacterien eine geringe, dieselbe wächst aber dann rapid an. Trotzdem ist das Sandfilter kein keimdicht arbeitender Apparat und seine Leistungen sind sehr schwankend. Da die auf dem Sande sich bildende Schlammdecke das eigentliche die Bacterien zurückhaltende Agens ist, so müssen diese Schwankungen auf Verletzungen der Schlammhaut zurückgeführt werden.

A. Bertschinger (J. Gasbel. **34**, 684 u. 704) untersuchte die Wirkung der Sandfilter des städtischen Wasserwerkes in Zürich bei Entnahme des Wassers aus dem Züricher See während des Winters (Eis), bei trübem Wasser über den Filtern und nach Erneuerung des Filtersandes.

Ueber die Wirkung der Breslauer Sandfilter berichfet B. Fischer (Jahresb. des Unters.-Amtes der Stadt Breslau 1882/92). Während der Eisschmelzperiode war das Leitungswasser am keimreichsten.

Beyerinck[2]) (Chem. CBl. **62**, I. 671) hält die Chamberland-Kerzen von allen kleineren Filtrationsapparaten für die besten. Ihre Durchlässigkeit für Bacterien ist abhängig von den Bacterienarten des Wassers.

Das Taschenfilter von Swoboda (D. P. 57056) besteht aus mehreren über Drahtgeflecht-Rahmen gezogenen sackartigen Geweben, welche in einem Filterkasten eingesetzt und eingedichtet sind.

Um Asbest zur Darstellung von Filtern zu zerkleinern, wird derselbe nach Fr. Breyer (D. P. 59687) mit Wasser gekocht, abgekühlt und dann auf Gefriertemperatur gebracht. Die gefrorene Masse wird dann in Poch-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **12**, 339; **13**, 374. — [2]) Ibid. **13**, 376.

werken oder auf andere Weise gut zerkleinert und der Process nochmals wiederholt, worauf der Masse durch Mahlen eine solche Beschaffenheit erteilt wird, dass sie im Wasser eine Emulsion bildet und, mit blossem Auge betrachtet, structurlos erscheint. Diese Emulsion wird dann auf die mit einem Gewebe überzogenen Filter gebracht.

Die Filterwand des Luft- und Wasserfilters von Fr. Pelzer (D. P. 56045) besteht aus einem über seine Gleichgewichtslage nach beiden Seiten hinaus verstellbaren Rahmen, an welchem am unteren Ende beschwerte weitmaschige Gewebefilter derart staffelförmig über einander angebracht sind, dass sie sich zwei- oder mehrfach überdecken und in der einen Schrägstellung des Rahmens sich gegen denselben anlegen, in der anderen dagegen von demselben abstehen und mit Zwischenräumen frei herunterhängen.

Fig. 146.

Medina Santurio (D. P. 58355) reinigt die Filterzellen nach dem im D. P. 43039[1]) angegebenen Verfahren durch Bewegung von Sand an der Filterwand entlang. Die Filterzelle *A* wird von einem Gehäuse *B* umschlossen. Zwischen beiden befindet sich eine Sandfüllung *D*; b^1 ist der Eintrittsstutzen für das unreine Wasser, b^2 der Austrittsstutzen für das filtrirte Wasser. Behufs Reinigung wird Oeffnung *G* geöffnet, das Wasser strömt durch den Sandkörper *D*, welcher sich dadurch an der Filterwand reibt, und führt die Unreinigkeiten zur Oeffnung *G* hinaus.

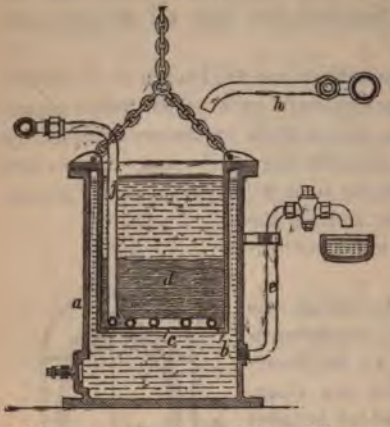
Nach Fromme (Hyg. Rundsch. 1892, 285) wirkt metallisches Eisen nicht auf die Verminderung des Keimgehaltes des Wassers bei der Reinigung nach dem Anderson'schen Verfahren[2]) ein. Nur unter gewissen Bedingungen ist in dieser Beziehung Schütteln des Wassers mit Eisen von Erfolg. O. Siedler (Apoth. Z. 7, 185) ändert das Anderson'sche Verfahren dahin ab, dass er statt des Eisens dem Wasser eine Lösung von dessen Bicarbonat zusetzt.

Piefke (D. P. 61381) verwendet zur Reinigung eine drehbare Trommel, in der sich Eisen befindet, und durch welche Pressluft durchgeleitet wird. Die (D. P. 61254) beschriebene Vorrichtung zur Oxydation der im Wasser enthaltenen Verunreinigungen ist ebenfalls eine drehbare Trommel, welche aber keine Eisenspäne enthält, sondern in welche nur Pressluft durch durchlöcherte Röhren gedrückt wird.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **11**, 383. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **11**, 384; **13**, 376.

Letztere steigt in Blasen auf und sättigt das Wasser. Aehnlich construirt ist der von Piefke (D. P. 61255) angegebene dritte Apparat zur Reinigung von Wasser durch Pressluft (Fig. 147). In das Gefäss *a* ist der korbartige, mit Siebboden *c* versehene Behälter *b* eingesetzt, der sowol die Eisenspäne *d*, als auch das spiralförmig gewundene und gelochte Rohr *j* zum Einblasen der Luft aufnimmt. Das zu reinigende Wasser tritt aus Rohr *h* zu, passirt die Eisenspäne und den Siebboden und verlässt das Gefäss *a* durch Rohr *e*.

Fig. 147.

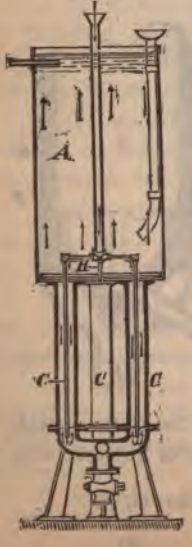


Alb. R. Leeds (Chem. N. **65**, 6), empfiehlt vor der Filtration von Wasser einen Zusatz von Alaun, wodurch ein gallertartiger Niederschlag entsteht, der auf dem Filtersande eine dichte Decke bildet.

Garret (Chem. CBl. **62**, II. 720) nimmt an, dass bei der Einwirkung von Wasser auf Blei entweder der darin gelöste Sauerstoff letzteres oxydire, oder dass Nitrate und Nitrite reducirt werden. Durch Carbonate alkalisirtes Wasser wirkt nur auf frisches Blei ein.

Eine Ablagerung aus einem Condenswasserleitungsrohre ergab neben etwas Sesquioxyden und Gips 78·82 Proc. $CaCO^3$, 13·71 Proc. $MgCO^3$ und 29 Proc. Fett, wie Jesser (Chem. CBl. **62**, II. 779) berichtet.

Fig. 148.



Archbutt und Deeley (J. Soc. Chem. Ind. **10**, 511) behandeln hartes Wasser für die Kesselspeisung mit Kalkmilch und Soda. Zur schnelleren Abscheidung des Niederschlages wird Aluminium- oder Eisensulfat zugesetzt. Bei Dampfinjectoren und Zuleitungsröhren wurde aber bei dem so behandelten Wasser ein Kesselstein wahrgenommen, der 11 Proc. SiO^2, 43 Proc. $CaCO^3$ und 25 Proc. $Mg(OH)^2$ enthielt, was darin seinen Grund hat, dass $MgCO^3$ durch Kalk nicht völlig gefällt wird. Dieses kann man bewirken, sobald man durch Verbrennen von Coks CO^2 entwickelt und diese dem Wasser einverleibt.

Um die zur Fällung der Kesselsteinbildner nötigen Salzlösungen dem Wasser zuzuführen, benutzt Arkuszewski (D. P. 60559) einen Behälter *A*, an dessen Boden mehrere Röhren bezw. Abteilungen *C* angeordnet sind, welchen die Lösungsflüssigkeit am Boden zuge-

führt wird, so dass mehrere, von einander getrennte, nach oben gerichtete Flüssigkeitsströme gebildet werden. In Verbindung mit diesem Behälter steht ein Stromverteiler für das zu reinigende, mit der Lösung gemengte Wasser, bei welchem das Gemenge im Zickzack zwischen geneigten, sich teilweise deckenden Schaufeln nach oben steigt. Diese Schaufeln sind turbinenartig zu Kränzen zusammengestellt, welche übereinander liegen, und von denen die Schaufeln des einen denen des folgenden oder vorhergehenden entgegengesetzt gerichtet sind.

Der von Frau Hölken (D. 58206) construirte Apparat zum Reinigen von Kesselspeisewasser besteht aus einem Kochkessel, in welchen Heizdampf eintritt, und aus einem mit diesem central verbundenen längeren Rohr, welches das vom Kessel kommende heisse Wasser aufnimmt. Das Rohr wird von einem geschlossenen Cylinder umgeben, in welchem das frische Wasser von unten eintritt, das dann oben dem Kessel als vorgewärmtes Wasser automatisch zugeführt wird. Die im Kessel freiwerdenden Dämpfe gelangen durch ein Rohr in einen den Cylinder umhüllenden Mantel und wärmen das frische Wasser vor.

Ed. Marris (D. P. 60416) trägt zur Entfernung des Kesselsteins auf diesen eine Schicht einer aus Stärke und Paraffin, bezw. Wachs bestehenden Masse auf. Diese löst nach Wiederinbetriebnahme des Kessels den Kesselstein in feiner Zerteilung ab.

4. Flussverunreinigung. Abwässer.

Pettenkofer (Münch. Med. Woch. Schr. **38**, 789) befürwortet die Einleitung von Abwässern in Flüsse ohne vorhergehende Reinigung, wenn letztere eine selbstreinigende Kraft besitzen. Auf Grund eines von demselben und F. A. Meyer erstatteten Referates (22. Jahresvers. d. D. Ver. f. öff. Gesundh. Pflege 1891) wird von dem Vereine beschlossen, bei dem Reichskanzler vorstellig zu werden, dass die systematischen Untersuchungen auf alle diejenigen öffentlichen Wässer ausgedehnt werden, welche für die Aufnahme der städtischen Wässer in Betracht kommen, um möglichst bald exacte Normen über deren zulässige Verunreinigung zu gewinnen.

H. Long (Chem. N. **62**, 1613) studirte den Fortschritt der Reinigung des Wassers am Flusse Illinois. Derselbe erhält sein Wasser zum grossen Teil durch einen Canal, an dem Chicago liegt, aus dem Michigansee. Die Abwässer einer Spiritusfabrik erfuhren sehr schnell im Flusse eine Oxydation; Eiweissstoffe zersetzten sich dagegen sehr schwer.

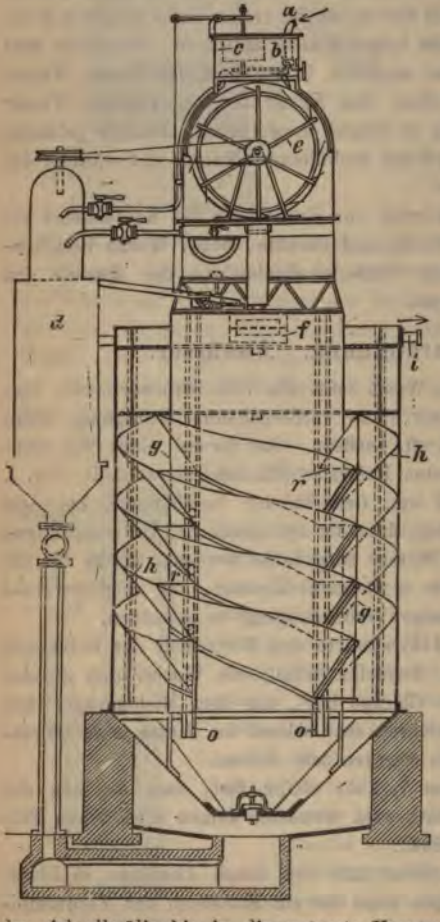
Ohlmüller (Arb. Kais. Ges. **7**, 255) stellte fest, dass die aus der Stadt Güstrow in die Warnow entleerten Abwässer keinen schädlichen Einfluss auf diesen Wasserlauf ausüben.

H. Schreib (Chem. Z. **15**, 1864) hält die durch Abwässer in Flussläufen verursachten Algenbildungen nicht für ein Kriterium der Verunreinigung des Wassers in dem von Winogradsky (Chem. CBl. **60**, I. 1062) angegebenen Sinne.

R. Landgraf (D. P. 58552) versetzt die Abwässer behufs Reinigung mit Kalk bis zur deutlichen Alkalität und filtrirt, wenn nötig. Hierauf wird der eine Teil mit Luft durchpeitscht, d. h. über ein Gradirwerk geleitet, zerstäubt oder in anderer Weise mit Luft ausreichend in Berührung gebracht. Der so behandelte Teil wird sodann mit dem übrigen Teil der Abwässer gemischt, und der entstandene Niederschlag durch Absitzenlassen von der klaren Flüssigkeit getrennt.

Henry Desrumaux (D. P. 57082) lässt das bei *a* einfliessende Wasser durch ein Schwimmventil *b* in den Behälter *c* eintreten, von hier zum Teil in den Kalkmilchbehälter *d* und zum Teil über das, ein Rührwerk in *d* treibende Wasserrad *e* in den Behälter *f* laufen. Hier findet durch ein mit *b* verbundenes Schwimmventil der Zutritt von Natronlauge statt. Die Flüssigkeit fällt dann durch Rohr *g*, steigt in dem äusseren Ringraum zwischen den schraubengangförmigen Wänden *h* in die Höhe und fliesst bei *i* ab. In *h* sind Zwischenwände *r* angeordnet, die den Schlamm zurückhalten und durch Röhren *o* nach unten abführen.

Fig. 149.



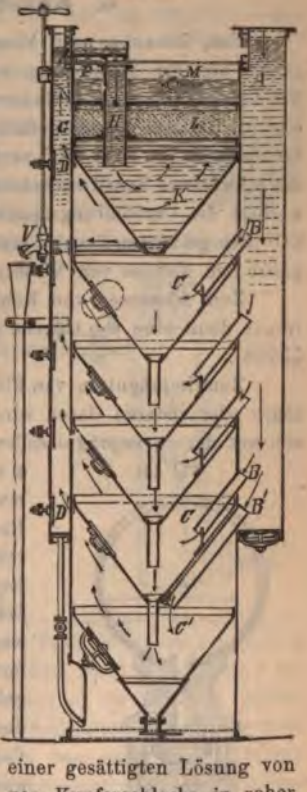
Das Dervaux'sche Patent[1]) (D. P. 48268) zur Reinigung von Abwässern ist dahin abgeändert worden (D. P. 61025), dass der Zufluss des zu reinigenden Wassers und der verschiedenen Lösungen und Gemische sich selbstthätig durch Hähne, Ventilheber und Schwimmer regulirt.

Nach dem Zusatz (D. P. 61029) gelangt das zu reinigende Abwasser aus dem Rohr *A* (Fig. 150) durch die Rohre *B* und B^1 in die Kammern *C* und C^1, woselbst sich die Hauptmenge des Schlammes absetzt, der sich allmälig bis in die unterste Kammer C^1 senkt, woselbst er durch *F*

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 12, 345.

abgelassen werden kann. Das geklärte Wasser fliesst gleichzeitig durch die verschiedenen Oeffnungen *D*, setzt im Rohr *G* noch etwa mitgenommenen Schlamm ab und gelangt durch *H* in die Kammer *K*, um nach dem Passiren des Filters *L* vollständig gereinigt durch *M* abzufliessen. Verschliesst man den Abfluss *M* und das Rohr *H* durch einen Deckel und öffnet Hahn *V*, so durchfliesst das aus *G* austretende Wasser das Filter von oben nach unten, also in umgekehrter Richtung, und spült so abgesetzten Schlamm durch die Bodenöffnung von *K* und den Hahn *V* fort.

Fig. 150.



Barrow (J. Soc. Chem. Ind. **11**, 4) verglich die Wirkung eines „Clarine" genannten Fällungsmittels mit der von Eisenvitriol, Thonerdesulfat und Kalk. Clarine besteht aus Fe^2Cl^6 und $Fe^2(OH)^6$. Als Maasstab für die Wirksamkeit diente der Gehalt des Wassers an Albuminoid-Ammoniak vor und nach der Behandlung. Clarine wirkte am besten.

Grimshaw (ibid. 11, 4) erklärt den Clarineprocess für billiger als den „elektrolytischen" von Webster[1]) und den „internationalen Process"[2]).

Zur Reinigung von Abwässern empfehlen J. W. Slater und Native Guano Comp. (E. P. 17435; J. Soc. Chem. Ind. **10**, 846) zwei Präparate: 1) 100 Gewt. Lehm, Thon oder kalkfreie Erde, 100 Teile „Halbtorf", 10 Tle. bas. Eisenschlacke, Redonda oder ein anderes Phosphat, 10 Tle. Kohle; die Masse wird mit Wasser zu einem Brei verrieben. 2) 400 Gewt. einer gesättigten Lösung von Aluminiumchlorid bezw. Sulfat, eine Lösung von Kupferschlacke in roher Salzsäure oder 80 Tle. $MgSO^4$ in 40 Tln. Wasser. 10000 Gallonen Abwässer werden mit 3 Pfund von 1) und $1^1/_2$ Pfund von 2) versetzt. Unter „Halbtorf" wird in Verwandlung zu Torf begriffene vegetabilische Substanz verstanden.

Hardwick und L. A. Newton (E. P. 15405 ibid. **11**, 173) verwenden ein Gemenge von Gips, Salz, Bleinitrat, Borax, Alaun, Salpeter, denen zuweilen noch Salicylsäure, Salzsäure oder Kali beigemengt werden. Der als Dünger zu benutzende Schlamm wirkt zugleich insectentödtend.

Cl. Fermi (Arch. Hyg. **13**, 207) hat den Einfluss der Elektricität auf die in den Abwässern vorhandenen organischen Stoffe und Bakterien studirt; bei starken Strömen kann der Reinigungseffect ein ganz bedeutender werden.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 381. — [2]) ibid.

L. Ketjen (Z. angew. Ch. 1891. 294) erhitzt die Fäcalwässer mit Kalk, um Ammoniak und Ammoniumsulfat zu gewinnen. Die Amsterdamer Anlage arbeitet sehr vorteilhaft.

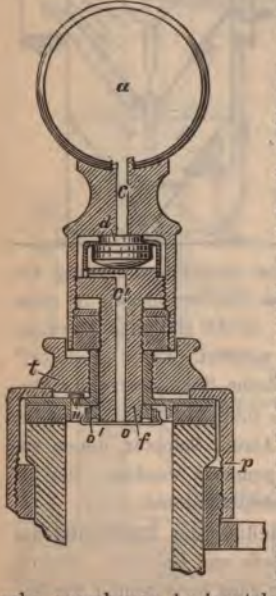
5. Künstliche Mineralwässer.

Orr, Hovenden und Vass (E. P. 19927; J. Soc. Chem. Ind. **11**, 259) gehen bei der Darstellung von kohlensaurem Wasser so vor, dass das beim Sättigen des Wassers mit CO^2 entweichende Gas in ein Bassin eintritt, das mit Wasser gefüllt und durch ein Ventil von geringerem Drucke verschlossen ist. Die CO^2 verdrängt aus dem Wasser die Luft, die durch das schwächere Ventil entweicht, und mit dem CO^2-haltigen, luftfreien Wasser werden die Carbonirungsapparate gespeist. Dadurch ist es möglich, mehr CO^2 bei geringem Drucke einzupumpen. Ein selbstthätiger Verschluss regulirt den Zufluss von Wasser zu dem Bassin.

Zum Abmessen von Kohlensäure für die Herstellung kohlensaurer Getränke dient eine von Oerter und Kernaul angegebene Vorrichtung. (D. P. 55928).

Zum Imprägniren von Flüssigkeiten in beliebigen Gefässen mit Kohlensäure oder anderen Gasen wird nach Emil Stern (D. P. 55979) die Flasche etc. mit der zu imprägnirenden Flüssigkeit gefüllt und hierauf die Kapsel *a* auf dem Hals des Gefässes mit der Ueberwurfmutter *p* befestigt. Darauf hält man mit einer Hand die Ueberwurfmutter, dreht die Kapsel um etwa eine Viertelumdrehung nach links und sofort wieder nach rechts in die ursprüngliche Stellung. Während der Drehung nach links bewegt sich die Kapsel in die Höhe, dadurch entfernt sich Piston *d* vom Canal *c*, letzterer wird geöffnet, und es tritt durch denselben ein Teil des in der Kapsel comprimirten Gases durch den Canal c^1 der Spindel *f* zu der Kautschukkappe *o* und, indem es diese auftreibt, durch die Seitenlöcher o^1 derselben in die Flasche. Nach diesem Vorgang wird bei geringem Aufwärtsschrauben der Mutter *t* das Ventil *u* durch den inneren Druck gehoben, wobei die atmosphärische Luft, gemengt mit etwas Gas, durch die Oeffnung bei *u* aus der Flasche ausströmt. Diese Manipulation wird wiederholt.

Fig. 151.



Der von Mac Donald (D. P. 58421) zu gleichem Zwecke construirte Apparat besitzt einen drehbaren, an dem hinteren Zapfen mit Einlassrohr versehenen horizontalen Cylinder, an dem radial gestellte Arme mit Haltevorrichtungen für die Flaschen befestigt sind. Diese stehen durch

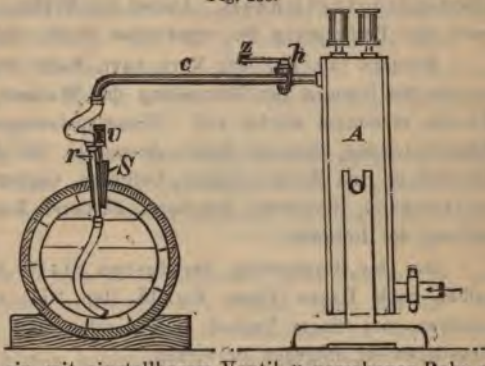
Ventile mit dem Cylinderinnern in solcher Verbindung, dass beim Drehen des Cylinders aus den gekippten Flaschen die Flüssigkeit austritt und in den Cylinder läuft, während in die aufrecht stehenden Flaschen die mit Gasen gesättigte Flüssigkeit eintritt.

Knoop (D. P. 58458) füllt die Flaschen mit der zu imprägnirenden Flüssigkeit und setzt sie nach dem Schliessen durch einen Stopfen mit Bohrung, welche durch ein elastisches Band verschlossen wird, auf ein mit Kohlensäure zu füllendes Rohr, wobei behufs bequemeren Aufsetzens die Stopfen mit einem Ansatz *m* ausgestattet sind.

Fig. 152.

Zum Filtriren und Abfüllen stark kohlensäurehaltiger Flüssigkeiten teilen Fabig und Catterfeld (D. P. 55727) das aus dem Filter *A* austretende Rohr gabelförmig in zwei Röhren *cc*, von denen jede für Hähne *hh* mittelst der Zugstange *z* derartig alternirend abgestellt werden kann, dass der eine Hahn sich schliesst, wenn der andere sich öffnet. Die Rohre *c* endigen in einen elastischen, schlank conischen Spund *S*, welcher drei Bohrungen hat. Die eine nimmt das mit dem Füllschlauch *s* endende Rohr auf, die zweite trägt ein mit einstellbarem Ventil *v* versehenes Rohr *g*, während die dritte ein Rohr enthält, das an seinem Ende einen Hahn *l* hat.

Fig. 153.



Die Füllvorrichtung von Chinnery, Bostock u. Grant (D. P. 56800) besteht aus einem um den Zuführungsstutzen drehbaren Rahmen, welcher in dem einen Schenkel einen Durchlass und an dem anderen eine Spannvorrichtung hat. Nur bei aufrechter Lage des Rahmens steht der Durchlass mit dem excentrisch im Zuführungsstutzen mündenden Zulauf in Verbindung.

Für die Darstellung von Brausemischungen (D. P. 49985 u. 53320)[1]) kann nach Petzold (D. P. 57335) statt des schwefelsauren Aluminiums das weinsaure Aluminium Verwendung finden, welches dann zugleich die Stelle des weinsauren Salzes vertritt.

6. Beurteilung und Untersuchung des Wassers.

G. Frank (Z. anal. Chem. **30**, 305) giebt Vorschriften für die bacteriologische Untersuchung und die Entnahme des Wassers. Eine Reiseausrüstung für den gleichen Zweck beschreibt Heyroth (Arb. Kais. Ges. **7**, 384).

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 382.

Nach Reinsch (CBl. Bact. **10,** 415) hängt bei der üblichen Plattenmethode zur Zählung der im Wasser vorhandenen entwickelungsfähigen Mikroorganismen die Entwickelung der Anzahl der Colonieen von der Alkalinität der Gelatine ab.

Wyss (Chem. CBl. **63,** I. 229) bestätigt, dass Quellwässer ärmer an Bacterien sind, als Grundwasser; das Wasser von Kesselbrunnen ist am reichsten daran. In einem Falle konnte der Verf. den Zusammenhang der Verunreinigung eines Kesselbrunnens mit einer Hausepidemie nachweisen.

Migula (J. Gasbel. **35,** 116, 137, 155) will nicht mehr die Zahl der im Wasser vorhandenen Bacterien, sondern die Arten derselben zur Beurteilung verwerten. Man muss vor allen Dingen die Arten der Fäulnissbacterien zählen.

Malvoux (CBl. Bact. **10,** 197) beurteilt ein Genusswasser nach seiner Infectionszugänglichkeit. Ausser der Prüfung auf pathogene Keime ist auch eine Bestimmung der organischen Stoffe nötig.

Medicus (10. Ber. der Vers. bayr. Vertr. angew. Chem. 1891, 93) bespricht die Normen zur Beurteilung des Wassers, welches für industrielle Zwecke verwendet werden soll. (Kesselspeisewasser, Wasser für Kalk- und Mörtelbereitung, Brauerei, Spiritusbrennerei, Likörfabrikation, Essigbereitung, Darstellung von Zucker, Papier, Cellulose, Gerberei, Leimfabrikation, Schafwollwäscherei, Bleicherei, Druckerei, Färberei, Rösten des Flachses und Herstellung der Rohseide.)

Bei der Bestimmung der festen Stoffe im Wasser soll man denselben nach Hagen (Chem. Ztg. **15,** Rep. 271) vorher überschüssige Soda zusetzen, um einem Verlust an Chloriden und einem Zurückbleiben von Krystallwasser entgegen zu wirken.

Nach G. Bosio (L'Orosi. **14,** 416; Chem. CBl. **63,** I. 571) ist die Temperatur auf die Griess'sche Reaction für salpetrige Säure (Sulfanilsäure und α-Naphtylamin) von Einfluss. Man soll wenigstens auf 50 bis 60° C. erwärmen.

Green u. Eversheb (Chem. N. **65,** 109) verfahren zum Nachweise von salpetriger Säure so, dass sie 93 g reines Anilin in 450 cbcm 31 proc. Salzsäure lösen und zum Liter auffüllen. 25 cbcm davon werden unter Eiskühlung mit normaler Nitritlösung titrirt. Als Indicator wird Zinkjodid und Stärke (Tüpfeln) benutzt. Dann erfolgt die Titration des Wassers.

Hagen u. Clark (Anal. **16,** 159) gründen auf die Stärke der Gelbfärbung, welche beim Eindampfen des Wassers mit alkalischer Phenolsulfonlösung entsteht, eine Methode zur Bestimmung der Nitrate. Dieselben besprechen auch das Verfahren der Reduction der Salpetersäure mittelst Aluminium zu NH^3 (Chem. N. **64,** 162); sie geben genaue Vorschriften an.

W. C. Young (J. Soc. Chem. Ind. **10,** 883) macht Angaben über Bestimmung der flüchtigen organischen Substanz im Trinkwasser und über eine einfache Methode zur Bestimmung der gelösten flüchtigen und nicht flüch-

tigen organischen Substanz. Die flüchtigen Stoffe destilliren nicht über, wenn man dem Wasser Soda zusetzt.

G. Embrey (Anal. **17**, 41) beschreibt einen Apparat zur Bestimmung des freien und Albuminoid-Ammoniaks.

Nach Siedler (Apoth. Ztg. **7**, 185) geben bei der Permanganatprobe nach Kubel-Tiemann die im Wasser gelösten Chloride zu Fehlern Veranlassung; die Halogene sind daher mit Höllenstein zu entfernen und die Titrirung mit Chamäleon ist in der Kälte auszuführen.

Garrigou (Bull. soc. ch. [3], **5**, 833) fängt zur Untersuchung natürlicher Mineralwässer dieses in luftleer gemachten grossen Gefässen auf und destillirt im Vacuum. Die Menge des aufgefangenen Wassers muss sehr gross sein.

F. Mylius u. Förster (Ber. **24**, 1482) wenden zur Erkennung der Alkalität eines Wassers eine ätherische Jodeosinlösung an. Die Färbung wird mit einer alkalischen Lösung von 0·01 g Jodeosin in 0·4 cbcm $^1/_{10}$ Norm. Natronlauge und Verdünnen zum Liter verglichen. Die Methode gestattet, Ammoniak quantitativ noch in solchen Verdünnungen zu bestimmen, bei welchen Nessler's Reagens verlässt.

Adams (Chem. N. **65**, 79) ändert den Schützenberger'schen Apparat zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs so ab, dass keine Verluste an Sauerstoff entstehen, noch solcher während der Operation hinzutreten kann.

Um freie Schwefelsäure im künstlichen Mineralwasser zu bestimmen, benutzen Cazeneuve u. Nicolle (J. Pharm. Chim. **25**, 51) das Verhalten desselben, bei Gegenwart freier Schwefelsäure zu Kalkwasser hinzugesetzt und erhitzt keinen kohlensauren Kalk zu bilden, weil sich leichter löslicher Gips bildet.

7. Eis- und Kälteerzeugung.

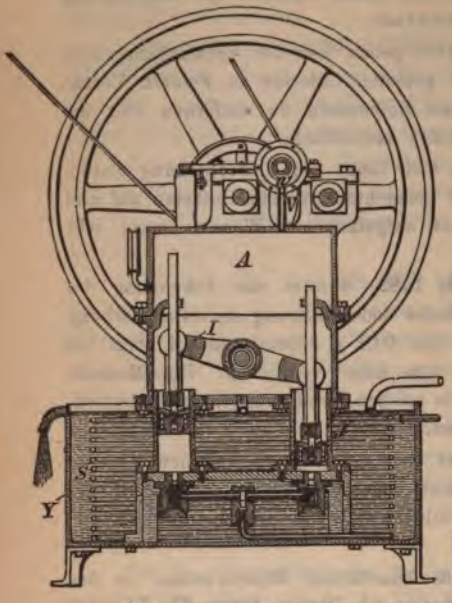
Lesser (D. P. 60279) stellt Speiseeis in der Weise her, dass unter einer die Kältemischung enthaltenden Trommel eine Wanne angebracht ist, in der sich die zum Gefrieren zu bringende Mischung befindet. Beim Drehen der Trommel friert die Mischung schichtenweise an, welche durch ein Abstreichblech abgeleitet wird.

Die Wiedemann'sche Gefriermaschine (D. P. 58524) enthält ein rotirendes Gefriergefäss, welches von unten her durch Winkelräder angetrieben wird. Dadurch kann von einem Orte aus eine grössere Anzahl solcher Maschinen betrieben werden.

St. Wells Wood (D. P. 58915) ordnet in dem geschlossenen Saugraum *A* (Fig. 154) zwei Pumpen an, welche, durch Balancier *I* angetrieben, das aus den Gefrierrohren in die Saugkammer *A* übertretende Ammoniak in das Schlangenrohr *S* des Condensators *Y* drücken, wodurch bei gleichzeitiger Anwendung von Kühlwasser das Gas verflüssigt wird. Von hier aus tritt

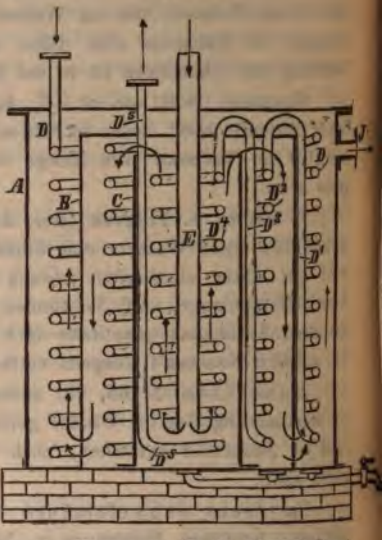
letzteres durch Eigendruck in die Gefrierrohre, aus welchen es durch die Pumpwirkung aufs neue in Saugkammer *A* angesaugt wird.

Fig. 154.



H. Roth hat einen Wasserentlüfter angegeben (D. P. 57157).

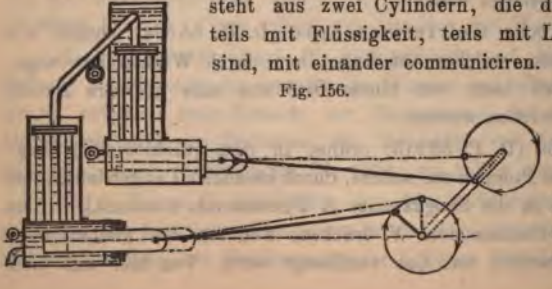
Fig. 155.



Beim Gegenstromkältebildner von Fleischer (D. P. 61259) fliesst das Kältemedium zunächst in die äussere Schlange *D*, geht durch das Steigerohr D^1 und D^3 die Schlangen D^2 und D^4 sowie durch das Ausflussrohr D^5 in den Compressor, um alsdann seinen Kreislauf von neuem zu beginnen. Die wärmere Salzlösung wird durch das Einlassrohr *E* bis nahe an den Boden des Gefässes *C* geführt, steigt hier in die Höhe und fliesst in das *C* umgebende und unten offene Gefäss *B*, um von hier durch die bezüglichen Oeffnungen in das Gefäss *A* zu gelangen. Hier steigt die Lösung gleichfalls in die Höhe und gelangt durch Auslass *J* zur Pumpe.

Die Kälteerzeugungsmaschine von Wallmann (D. P. 56130) besteht aus zwei Cylindern, die durch Röhren, welche teils mit Flüssigkeit, teils mit Luft oder Gas gefüllt sind, mit einander communiciren. Letzteres wird durch die Bewegung zweier mit gemeinsamer Kurbelwelle in Verbindung gesetzter Kolben, von denen der eine dem anderen vorauseilt, abwech-

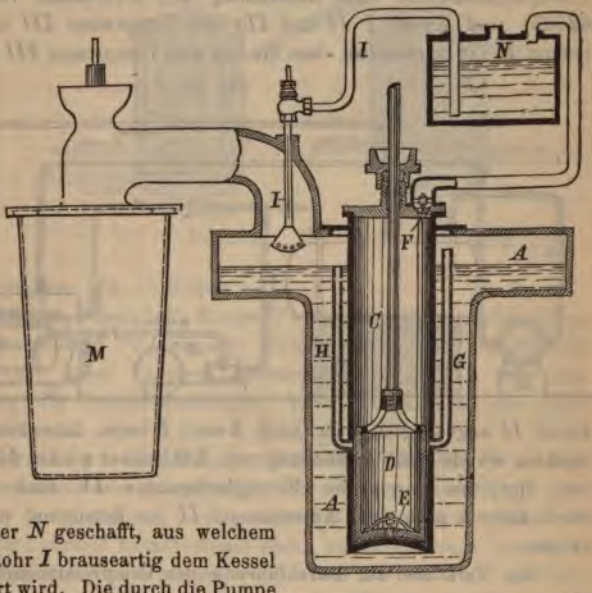
Fig. 156.



selnd comprimirt und expandirt. Dadurch wird einem Teil des Rohrsystems und der eingeschlossenen Flüssigkeit Wärme entzogen, welche dem anderen Teil des Rohrsystems und der eingeschlossenen Flüssigkeit zugeführt wird.

Bei der Kälteerzeugungsmaschine von Hardy (D. P. 57075) wird mit Hilfe der in dem Säurebehälter *A* luftdicht eingesetzten Luftpumpe *C D* durch Rohr *G* Luft und der in *M* sich entwickelnde Wasserdampf, sowie durch Rohr *H* Schwefelsäure beim Aufwärtsgange des Kolbens *D* angesaugt. Beim Niedergange des Kolbens wird dieses Gemisch durch die Ventile *E* und *F* hindurch nach dem Speisebehälter *N* geschafft, aus welchem die Säure durch Rohr *I* brauseartig dem Kessel *A* wieder zugeführt wird. Die durch die Pumpe angesaugte Säure bildet für die Mündungen der Rohre *H* und *G* einen Flüssigkeitsverschluss, so dass die Abdichtung des Pumpenkolbens erübrigt ist.

Fig. 157.



Nach D. P. 56661 der Century Ice Machine Co. wird ein mit Wasser gefüllter Behälter mittelst Luftpumpe evacuirt. Darauf wird durch ein Rohr Luft von Atmosphärenspannung in den Behälter eingelassen. Die Abkühlung, welche die Luft infolge ihrer Ausdehnung hierbei erleidet, wird dem Wasser in dem Behälter und weiter dem Salzwasser übertragen, in dem Gefrierzellen eingesetzt sind.

Die Vacuum-Pumpe der John Patten Manufacturing Comp. (D. P. 57058) enthält drei übereinander liegende Kammern, die einfach wirkende Pumpen von stufenweise abnehmender Grösse vorstellen.

Die Kältemaschine von Erny und Subers (D. P. 60363) besitzt eine Vorrichtung zum selbstthätigen Betrieb.

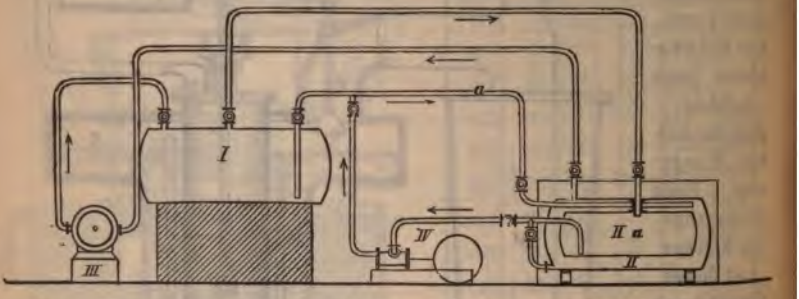
Schou (D. P. 56203) hat eine Kühlrohrleitung mit einfachen Röhren zur directen Verdampfung von Ammoniak in Kühlräumen construirt. Um den Austritt von Ammoniak aus den Röhren an deren Verbindungsstellen zu verhindern, sind Doppelmuffen angeordnet, welche zwischen sich einen

freien Raum lassen, in den Luft von höherer Spannung eingepresst wird, als die beträgt, welche in den Röhren vorhanden ist.

Riehm (D. P. 59106) empfiehlt für Kältemaschinen an Stelle einer wässrigen Lösung von Ammoniak eine Lösung desselben in Chlorcalciumlauge.

Bei der mit Schwefligsäureanhydrid betriebenen Eis- und Kälteerzeugungsmaschine ohne Anwendung von Kühlwasser von Zenker (D. P. 62035) sind Kessel *I II* und *IIa* mit Compressor *III* und Flüssigkeitspumpe *IV* so verbunden, dass die von dem Compressor *III* aus dem Aussen-

Fig. 158.



kessel *II* angesaugten Gase nach Kessel *I* bezw. Innenkessel *IIa* geschafft werden, wo sie ohne Anwendung von Kühlwasser wieder flüssig werden und von hier aus durch die Flüssigkeitspumpe *IV* nach Kessel *I* bezw. durch Rohr *a* nach dem Aussenkessel *II* zur Erzeugung von Kälte geleitet werden.

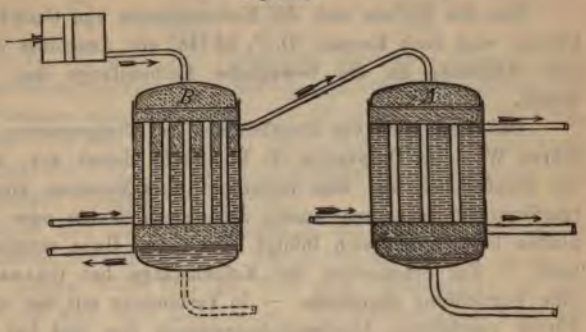
Das Verfahren zur Durchführung des Compressionsprocesses bei Kaltdampfmaschinen der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen (D. P. 59977) in zwei oder mehreren Abstufungen beruht darauf, dass nur die Vorcompression in den mit Stopfbüchse versehenen Compressorseiten erfolgt, die Nachcompression dagegen stets auf Compressorseiten ohne Stopfbüchse. Hierdurch soll der Verlust an Kältemedium auf ein möglichst geringes Maass beschränkt werden.

Dieselbe Gesellschaft hat ihr Verfahren[1]) zur Darstellung destillirten und luftfreien Wassers für Krystalleiserzeugung bei Compressionskältemaschinen dahin abgeändert, dass der Condensations- und Verdampfapparat *B* nicht mehr zwischen Dampfkessel und Dampfmaschine, sondern zwischen Dampfmaschine und Oberflächencondensator eingeschaltet wird, so dass der Abdampf der Dampfmaschine durch seine im Vacuum erfolgende Condensation die Verdampfung von reinem Wasser unter höherem Vacuum bewirkt, während dieser Dampf in dem Oberflächencondensator durch Kühlwasser wieder niedergeschlagen wird. Der Apparat *B* bildet den Oberflächencondensator für den zugeführten Abdampf der Dampfmaschine und zugleich

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **11**, 395.

den Verdampfer frischen, reinen Wassers. Aus demselben wird das Condensat sowie Luft mittelst Pumpe gemeinsam oder getrennt entfernt. In dem Oberflächencondensator *A* wird der im Apparate *B* gebildete Dampf durch Kühlwasser niedergeschlagen, während Luft und das zur Eiserzeugung bestimmte Destillat getrennt abgesaugt werden. (D. P. 60368.)

Fig. 159.



Das selbstthätige Flüssigkeits-Einspritzventil für Compressionskältemaschinen der Vereinigten Pommerschen Eisengiesserei und Halleschen Maschinenbau-Anstalt vorm. Vaass & Littmann (D. P. 56907) soll eine energische Kühlung der Cylinderwandungen, sowie des Kolbens des Compressors erzielen.

Der Drillingscompressor von André (D. P. 57609) soll die bei den eincylindrigen Gascompressoren bestehenden Arbeitsverluste beseitigen. Der Compressor ist mit drei Cylindern derart verbunden, dass dasselbe Gas von einem zum anderen Cylinder fortschreitend einem stärkeren Druck, eventuell bis zu seiner Verflüssigung unterworfen wird, wobei die von einer dreifach gekröpften Welle aus getriebenen Kolben annähernd die gleiche Arbeit verrichten.

Bei den Fred. N. Mackay'schen Compressionspumpen für Kälteerzeugung (D. P. 56880) ist die an einem Ende der Stopfbüche von Compressoren liegende Gasabsaugekammer, sowie die am anderen Ende liegende Schmierpresskammer mit einem gesonderten Behälter verbunden, in welchem eine mit dem Ammoniakrohrsystem des Condensators communicirende Rohrschlange die Abscheidung der von dem Schmiermaterial aufgenommenen Ammoniakteile dadurch bewirkt, dass die letzteren infolge der Erwärmung abgetrieben und durch eine besondere Rohrleitung in den Rücklauf des Rohrsystems vom Verdampfer übergeführt werden. Die zurückbleibenden Schmiermittel dagegen sammeln sich am tiefsten Punkte dieses Behälters und werden entweder in die Schmierpresskammer der Stopfbüchse oder zur weiteren Reinigung nach einem Filter geführt.

E. Riegelmann (D. P. 60282) hat eine innenliegende Steuerung für Expansions-Cylinder von Kaltdampfmaschinen construirt.

Behufs Ableitung der Pressluft an Kaltluftmaschinen bringen Schünemann u. Hildebrandt (D. P. 60894) statt eines Expansionsschiebers ein sich ver-

jüngendes Rohr zur Anwendung, welches einen Kühler passirt und in einen mit einer Salzlösung gefüllten Behälter mündet. Die Pressluft expandirt in der Salzlösung und wird abgeleitet.

Um den Kolben und die Kolbenstangen von Compressionspumpen zu kühlen, wird nach Haenel (D. P. 58748) ein Anschluss der Kühlwasserzu- und -Ableitung an die bewegliche Kolbenstange des Compressors vermittelt.

Das Abdichten von Stopfbüchsen bei Compressoren von Eismaschinen führen W. u. A. Osenbrück (D. P. 58800) derart aus, dass sie zwischen der Stopfbüchse und dem Kreuzkopf eine Membran einschalten, die aus ringförmigen, innen und aussen zusammengelöteten oder genieteten Metallplatten besteht und sich infolge dessen dem Hube entsprechend ausdehnen kann. — Zur Schmierung der Kolbenstange hat Gillmann (D. P. 59097) eine Vorrichtung angegeben. — In Verbindung mit den unter No. 1250 und 29005 geschützten Abscheideapparatenvon Gas und Oel in Compressionspumpen hat Hartung einen Dreiweghahn construirt. (D. P. 56858). — Gehäuse des Oelabführungsapparates von Adam Neubecker (D. P. 58522).

B. Proskauer.

XXX. Nahrungsmittel.

1. Milch.

Nach A. B. Leeds (Chem. Z. **15**, Rep. 13) enthält die Milch drei Gruppen von Proteiden: 1) suspendirte Stoffe: Nucleine; 2) Stoffe in colloidalem Zustande: Casein und Lactalbumin und 3) gelöste Stoffe: ein Stärke verflüssigendes Ferment, die Galaktozymase. Bei der Sterilisation wird letzteres zerstört bezw. coagulirt; das Lactalbumin erleidet hierbei nur teilweise Coagulation.

Curtis und Carson (Landw. 1891. 629; Chem. Z. **16**, Rep. 2) constatirten eine Zunahme der Rahmbildung bei Milch, welche von mit Baumwollensamenmehl gefütterten Kühen stammte. Gossmann (CBl. Agric. Ch. **20**, 390) stellte analoge Versuche an mit einem nach neuem Verfahren hergestellten Leinsamenmehl. A. Mayer (Milch-Z. **21**, 4) fand, dass die Consistenz des Butterfettes beeinflusst werde durch beigefütterten Zucker; zuckerartige Stoffe erniedrigen den Schmelzpunkt.

Ueber die Reaction der Kuh- und Frauenmilch und ihre Beziehung zur Reaction des Caseins und der Phosphate berichtet G. Courant (Arch. Phys. **50**, 109). Die Gerinnbarkeit der Dicalciumcaseinlösungen in der Milch wird durch Kalkzusatz vermindert. Ein solcher Zusatz erhöht die Resorbirbarkeit der Milch.

Nach Siedel (Milchz. **20**, 28) ergaben Gebirgsschläge Milch folgender Zusammensetzung:

		Tages-Milchertrag	Spec. Gew.	Fett	Trockensubstanz	Anzahl der Untersuch.
Murbodener	Kühe	8·91	1·0330	4·05 Proc.	13·24 Proc.	7
Mirzthaler	Kühe	10·4 „	1·0318	3.58 „	12·48 „	4
Pinzgauer	Kühe	7·4 „	1·0338	3.78 „	12·08 „	9

Vieth (Anal. **17,** 84) giebt eine Uebersicht über seine während einer elfjährigen Untersuchungsperiode ausgeführten 120540 Milchanalysen. Es schwankte die Trockensubstanz zwischen 12·4—13·6 Proc., Mittel 12·9 Proc., Fett zwischen 3·6—4·6 Proc., Mittel 4·1 Proc., fettfreie Trockensubstanz 8·6—9·1 Proc., Mittel 8·8 Proc. Morgen- und Abendmilch unterschieden sich in der Trockensubstanz höchstens um 1 Proc.

Untersuchungen über die Schwankungen in der Zusammensetzung der Milch bei gebrochenem Melken stellte H. Kaull (Milchz. **21,** No. 7) an.

A. Scheibe (Landw. Vers. Stat. **39,** 153) fand Citronensäure als normalen Bestandteil der Kuh- und Ziegenmilch. Die Säure stammt nicht aus dem Futter, auch nicht aus dem Darm, durch einen Gärungsvorgang der Cellulose producirt. Theod. Henkel (ibid. **39,** 143) bestätigt dies und konnte die Citronensäure als Kalksalz in den Ausscheidungen condensirter und sterilisirter Milch nachweisen.

Nach Liebig (Molk. Z. 1891, No. 27) ist es nicht der Ozongehalt der Gewitterluft, welcher das schnelle Gerinnen der Milch während eines Gewitters veranlasst, sondern der erhöhte Feuchtigkeitsgehalt und die Temperatur, welche das Wachstum der Milchsäure bildenden Bacterien begünstigt.

Thörner (Chem. Z. **15,** No. 63) fand die Acidität der Milch 3—4 Stunden nach dem Melken zu 12—16°, nach 10 Stunden zu 14—15°, nach 24 Stunden zu 17—60°, nach 48 Stunden 30—100° (1° = 0·1 cbcm Alkali für 10 cbcm Milch). Gerinnung beim Erwärmen tritt bei 23° Säure ein. Die Bestimmung geschieht durch Kalilösung und Phenolphtalein. Auch Plauth (Arch. Hyg. **13,** 133) veröffentlicht seine Versuche über Säuretitrirung der Milch, die er nach dem Soxhlet'schen Verfahren mit Barytlösung und Phenolphtalein ausführt.

Nach Niederstadt (Milchz. **20,** 577) stellt sich die Ernährungsfähigkeit von Voll-, Mager- und Frauenmilch wie folgt:

	Casein u. Albumin	Fett	Milchzucker	Asche	Wasser	Nährwert (Vergleichseinheiten)
Vollmilch	3·4 Proc.	3·6 Proc.	4·8 Proc.	0·7 Proc.	87·5 Proc.	2038
Magermilch	3·1 „	0·7 „	4·8 „	0·7 „	90·7 „	2488
Frauenmilch	2·5 „	4·0 „	6·0 „	0·5 „	87·0 „	2544

Für die Beurteilung der Milch ist nach Soxhlet (Chem. Z. **15,** No. 76) maassgebend 1) der Nährwert, 2) der diätetische Wert. Der erstere ist abhängig von der Fütterung, der zweite von den mechanischen, sowie gesundheitsschädlichen Verunreinigungen der Milch.

Eine an Phosphaten reiche Milch erzielt Sagnier (Milchz. **20,** 74) durch eine besondere Fütterung der Kühe. Hess und Schaffer (Landw.

Jahrb. f. d. Schweiz 1891, 76) untersuchten den Einfluss des verfütterten präcipitirten Calciumphosphats auf die chemische Zusammensetzung der Milchasche.

Jensen und Lünde (Molk. Ztg. 1892, No. 5) berichten über einen auf dem von Fjord begründeten Versuchsgute aufgetretenen Milchfehler, der durch den *Bacillus foetidus lactis* verursacht wurde. Die Milch schmeckte faulig und bitter.

Fröhner (Milchz. **20**, No. 64) berichtet über die Ausscheidung von Arzneimitteln durch die Milch. In der Academie der Medicin zu Paris (ibid. **20**, No. 40) wurde mitgeteilt, dass mit Artischokenblättern gefütterte Kühe eine bei Kindern Diarrhoe und Erbrechen hervorrufende Milch erzeugen.

Schleimige Milch von am Euter kranken Kühen war (Landw. Jahrb. Schweiz **4**) folgendermassen zusammengesetzt:

Trockensubst.	Fett	Eiweiss	Zucker	Asche
11·65 Proc.	3·25 Proc.	3·82 Proc.	1·73 Proc.	0·85 Proc.

Die Asche zeigte einen verminderten Phosphat- und einen vermehrten Chlor- und Natriumgehalt.

Guillebeau (Landw. Jahrb. Schweiz **5**, 91) fand in fadenziehender Milch den *Micrococcus Freudenreichii* und das *Bacterium Hessii* als Ursache dieses Milchfehlers.

J. Herz (Mitteil. Milchw. Ver. Allgäu 1892, No. 1) beschreibt die Eigenschaften der seifigen Milch; dieselbe zeichnet sich durch starke Schaumbildung, hohes spec. Gewicht und grossen Fettgehalt aus.

Nach Hüppe (Berl. Klin. Wochenschr. **28**, 717) ist der von Bacterien erzeugte Bitterstoff der sog. bitteren Milch Pepton. — Nach Conn (CBl. Bacteriol. **9**, 653) wird die Bitterkeit der Milch durch einen specifischen Mikrococcus verursacht.

Hess, Schaffer u. Bondzynski (Milchz. **20**, 143) berichten über die physikalischen und chemischen Veränderungen der Milch bei Milchfehlern und Euterentzündungen des Rindviehes und der Ziegen. (Griesige Milch, süss- und salzgaltige Milch, das sog. Blutmelken, Milch von parenchymatöser und tuberculöser Mastitis.)

Bang (D. Z. für Thiermed. **17**, 1) behandelt die Infectiosität der Milch tuberculöser Kühe, das Verhalten der Meiereiproducte von tuberculoser Milch, die Einwirkung der Wärme auf dieselbe; Temperaturen von 85 bis 100° tödten die Keime. Ueber die Regelung der Milchversorgung mit Hinsicht auf übertragbare Krankheiten handelt ein Vortrag von Ostertag (Z. Milch- u. Fleischhyg. **2**, 8).

Für die Beurteilung einer Kuh- u. Ziegenmilch genügt nach Béchamp (Bull. soc. ch. [3], **6**, 5) eine directe Bestimmung des Caseins und des Volumens der Milchkügelchen in dem mit Aether behandelten Rahm.

Die Vereinbarungen der landwirtschaftlichen Chemiker in den Ver. Staaten (Viertelj. Schr. Unters. Nahrungsm. **6**, 171) bestimmen den Trocken-

rückstand der Milch in 1—2 g Milch unter Seesandzusatz und bei 100°, das Fett nach Adams (Imprägniren von Papierstreifen mit Milch und Extrahiren mit Aether), das Protein in 5 g nach Kjeldahl, den Milchzucker auf optischem Wege, die Asche nach dem Eindampfen von 20 g Milch mit Salpetersäure.

Nach den Beschlüssen des Vereins schweizer. Chemiker (Molk. Z. 1891, No. 34) zerfällt die Milchcontrole in eine physikalische (spec. Gew.), eine chemische (Fettbestimmung, Trockensubstanz und Säuregrad) und schliesslich in eine bacteriologische.

Das Thermolactometer von Laussay u. Langlois (Chem. Z. **15,** 85) soll gestatten, bei jeder Temperatur das spec. Gew. der Milch von 15° abzulesen. Da das Instrument aber ein bestimmtes Normalgewicht der Milch (1·03 bei 15°) voraussetzt, ist es für wissenschaftliche Zwecke untauglich.

Nach Thörner (Chem. Z. **15,** 92) ist es nicht möglich, durch Messung des elektrischen Widerstandes auf den Fettgehalt der Milch zu schliessen, dagegen nimmt der erstere zu entsprechend der Grösse des vorhandenen Wasserzusatzes.[1])

Kühn (Milchz. **20,** 470) modificirt das Hartmann'sche Verfahren (ibid. **20,** No. 13) zur besseren Abscheidung der Aetherfettlösung beim Soxhlet'schen Verfahren, welche durch feste Körper, wie Schrotkörner, bewirkt werden soll, dahin, dass er die ätherische Fettlösung durch Wasser in das Aräometerrohr drückt. — Derselbe Verf. (Molk. Z. 1891, No. 14) führt die Bestimmung des Fettgehaltes in geronnener Milch mittelst des Soxhlet'schen aräometrischen Verfahrens aus, indem er auf 200 ccm Milch 5 ccm der Soxhlet'schen Kalilauge verwendet.

Vieth (Chem. CBl. **62,** II. 506) hat Versuche mit verschiedenem fettfreien Papier nach der Adams'schen Methode ausgeführt und empfiehlt die Papierstreifen von Schleicher u. Schüll (s. a. Milchz. **21,** 173).

E. Schmidt (Pharm. Centr. **32,** 552) benutzt zur Fettbestimmung nach W. Schmid eine calibrirte Röhre mit kugelartigen Erweiterungen, in der 10 cbcm Milch mit 10 cbcm rauchender Salzsäure erwärmt und mit Aether ausgeschüttelt werden. Ein aliquoter Teil der Aetherfettlösung wird verdampft und der Rückstand gewogen. Molinari (Ber. **24,** 2204) benutzt zwei übereinander gestülpte Flaschen, in denen die Aetherausschüttelung ausgeführt wird. Pinette (Chem. Z. **15,** 1833) verwendet bei der Schmid'schen Methode eine Mischung von Aether und Petroleumäther.

Stokes (Analyst. **16,** 228) beschreibt ebenfalls zwei Apparate, in denen die Schmid'sche Methode sich schnell ausführen lässt. Nach Baumert (Apoth. Z. **7,** 191) giebt die Schmid-Bondzynski'sche[2]) Methode der Fettbestimmung bei Verwendung wasserhaltigen Aethers die gleichen Resultate, wie das Soxhlet'sche Verfahren; dagegen hat er mit den Abänderungen Molinari's u. Pinette's keine günstigen Ergebnisse erzielt. Nach Dyer

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13,** 399. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **11,** 401.

u. Roberts (Anal. **17**, 81) ist das Verfahren auch für die Analyse der condensirten Milch nicht verwendbar.

Die von Babcock[1]) angegebene Fettbestimmung giebt nach H. Shutt (Chem. N. **64**, 3) mit der gravimetrischen Methode gut übereinstimmende Resultate.

Zur schnellen Ermittelung des Fettgehaltes bestimmt Richmond (Anal. **17**, 50) das spec. Gew. der Milch vor und nach der Filtration durch Papier. Letzteres Zahl vermindert um 1 und dividirt durch 0·004 giebt annähernd die festen Nichtfette, und die Differenz zwischen beiden spec. Gew. dividirt durch 0·0008 das Fett an.

Das von Gerber modificirte Lactobutyrometer ist nach Eckenroth (Pharm. Z. **36**, 530) im Stande, den Fettgehalt bis auf 0·2 Proc. genau anzugeben. Die Ablesungsscala ist an einem verengten Teile des Rohres angebracht.

Gottlieb (Molk. Z. 1892, 11) modificirt die Röse'sche[2]) Fettbestimmungsmethode dahin, dass er das Fett in alkoholischem Ammoniak auflöst und dann mit Petroleumäther ausschüttelt.

Lezé und Allard (Chem. Z. **15**, Rep. 29) ändern ihr früher[3]) angegebenes Verfahren der Milchfettbestimmung dahin ab, dass sie die conc. Salzsäure zuerst bei 25—30° C. auf die Milch einwirken lassen, und dann erst erhitzen.

Die neue Säuremischung, welche von dem Bergedorfer Eisenwerk für das Lactokrit empfohlen wird, besteht aus 100 Milchsäure und 5—8 Vol.-Tln. Salzsäure.

Nach Hittcher (D. Molk. Z. 1892, No. 10) werden 10 cbcm dieser Mischung mit 10 cbcm Milch gekocht und dann centrifugirt. Die Fettschicht ist besser ablesbar. Nilson (Chem. Z. **15**, 37) hat mit diesem Verfahren sehr genaue Resultate erzielt. Zur Bestimmung der Trockensubstanz empfiehlt er ausgeglühten Kaolin der Milch beizumischen. Die aräometrische Fettbestimmungsmethode giebt für Milch mit weniger als 2·5 Proc. Fettgehalt zu hohe Werte.

Leffmann u. Beam (Anal. **17**, 83) centrifugiren Milch zur Fettbestimmung mit Amylalkohol und Salzsäure in eigens dazu construirten Flaschen mit Graduirung.

Thörner (Molk. Z. 1892, No. 1) verseift das Fett durch alkoholische Kalilösung und macht durch eine Säure (Essigsäure, conc. Schwefelsäure, Essigsäure und Milchsäure) die Fettsäuren frei; diese werden durch Centrifugiren in besonderen Röhrchen volumetrisch bestimmt. Wie Krüger und Schwarz (Viertelj. Fortschr. Nahrungsm. Ch. **7**, 17) bestätigen, zeigen die Bestimmungen mit dem Thörner'schen „Milchwertmesser" im Vergleich zur Soxhlet'schen Methode bis auf 0·21 Proc. Fett Uebereinstimmung.

Eckenberg (Chem. Z. **15**, 70) versetzt saure Milch, um darin das

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 396. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **10**, 380. — [3]) Techn.-chem. Jahrb. **12**, 368.

Fett zu bestimmen, mit Ammoniak und verfährt dann nach dem Lactokritverfahren. Weinwurm (Milchz. **20,** 56) fand zwischen den Angaben von Demichel's Lactobutyrometer[1]) und dem Soxhlet'schen Verfahren bedeutende Differenzen. L. Graffenberger (Pharm. Z. **36,** 676) will mit jenem Apparate gute Resultate erzielt haben.

Besana (Chem. Z. **15,** 70) benutzt zur Fettbestimmung in Magermilch die Zählung der Fettkügelchen auf mikroskopischem Wege.

Zur Feststellung einer Milchfälschung ermittelt man nach T. Günther (Milchz. **20,** No. 29) Fett und Trockensubstanz der Stallprobe und kann dann auf Grund von Formeln, welche er ausgerechnet hat, einerseits die Menge des der Marktmilch entzogenen Fettes, andererseits des derselben zugesetzten Wassers berechnen.

Die von Richmond früher[2]) vorgeschlagene Formel zur Fettbestimmung ist für die Milch der Büffelkuh nicht zulässig; dafür giebt R. (Anal. **17,** 5) andere Constanten an. Nach Vieth (Analyst. **16,** 203) giebt die Fleischmann'sche Formel zur Fettberechnung gute Resultate, so lange der Rückstand durch Trocknen von Milch mit Gips bestimmt wird. Bei Verwendung von Papier stimmen die Resultate der Berechnung nach der Hehner-Richmond'schen Formel auch mit den gravimetrischen Ergebnissen überein.

Eine Wässerung der Milch lässt sich nach Reich (Milchz. **21,** 274) aus dem spec. Gew. der Milch und der Molken feststellen. Jede Milch, deren Molkengewicht 1·0265 oder weniger, und deren fettfreier Trockenrückstand 8·53 Proc. oder weniger beträgt, wäre zu beanstanden. Den fettfreien Trockenrückstand (Tff) berechnet man nach folgender Gleichung:

$Tff = \frac{Sm - 1{\cdot}00185}{0{\cdot}00289}$, in der Sm das spec. Gew. der Molken bedeutet. Der Trockenrückstand der ursprünglichen Milch ist $T = \frac{Sm - 1{\cdot}00185}{0{\cdot}00289} + F$ (F ist der Fettgehalt der Milch), und $F = T - \frac{Sm - 1{\cdot}00185}{0{\cdot}00289}$.

Béchamp (Bull. soc. ch. [3], **6,** 82) fand in der Milch Dextrin vor. Deshalb ist die polarimetrische Bestimmung der Lactose ebenso fehlerhaft, wie die Bestimmung durch Reduction.

Derselbe (Bull. soc. ch. [3] **6,** 5) erhielt falsche Ergebnisse, sobald er zur Ermittelung des Caseins Asche, Milchzucker und Fett von dem Gesamtrückstand abzog, da die Frauenmilch und Eselsmilch gar kein Casein, und die Kuh- und Ziegenmilch ausser Casein noch Lactalbumin und Galaktozymase enthält. — Nach demselben (ibid. 212) sind die Extractivstoffe der Milch keine Peptone, sie reduciren Fehling'sche Lösung und sind rechtsdrehend. Die Extractivstoffe der Frauenmilch sind verschieden von denjenigen der Kuhmilch.

Um den Milchzucker zu bestimmen, mischt man nach A. H. Gill (Chem. Z. **16,** Rep. 1) 25 cbcm Milch mit 15 cbcm „Thonerdemilch" und

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13,** 394. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **13,** 396.

0,5 cbcm 24proc. Essigsäure, erhitzt bei 85°, fügt 100 cbcm. Wasser hinzu und erhitzt nochmals. Nach dem Erkalten filtrirt man; das Filtrat ist klar und wird mit Fehling'scher Lösung behandelt. Thonerdemilch erhält man durch Fällenvon Ammoniakalaun mit Ammoniak.

Sterilisirte Milch; Conserviren und Milchpräparate.

A. Stutzer (Landw. Vers. Stat. **40,** 317) hat die Frage über die Verdaulichkeit der sterilisirten Milch nach seiner Methode der künstlichen fractionirten Verdauung studirt; rohe Milch wird schneller verdaut als sterilisirte. Leeds und Davis (Rev. intern. fals. denr. alim. **5,** 143) fanden die Proteide der sterilisirten Milch verändert und schwerer verdaulich als von roher Milch; auch Fett und Milchzucker erleiden beim Sterilisiren Veränderungen. Man soll gekochte Milch mit etwas Kalkwasser schwach alkalisch machen oder mit Pankreatin behandeln und dann schnell zum Kochen erhitzen.

Nach Wasileff (Molk. Z. 1892, No. 7) ist die Ausnutzung der N-Bestandteile ungekochter Milch eine bedeutendere als die der rohen Milch. Die Zusammensetzung gekochter und roher Milch ist folgende:

Rohe Milch	8·55 Casein,	8·44 Albumin,	6·1 Proc. Hemialbumose.
10 Min. gekocht	7·59 „	0·7 „	23·4 „ „

Ellenberg und Hofmeister geben an (Molk. Z. 1892, 6), dass durch die Milchsterilisation das Casein schwerer verdaulich wird.

Um Milch von ihrem Bacteriengehalt zu befreien, hat man dieselbe zu centrifugiren versucht. Nach Scheurlen (Arb. Kais. Ges. **7,** 269) gehen zwar $^3/_4$ der Keime beim Centrifugiren in die Rahmschicht über, aber $^1/_4$ derselben bleibt in der Magermilch zurück. Mithin bewirkt das Centrifugiren keine Entkeimung der Milch. Zu gleichen Resultaten gelangte Krüger (Molk. Z. 1891, 44). A. Müller (Milchz. **20,** 95) fand 3 Proben sterilisirter Kuhmilch noch nach 10 bezw. 7 Jahren unverändert. Cl. Nourry (Milchz. **20,** 44) sterilisirt die Milch in einem „pneumatischen Apparate" (Vacuum). N. Gerber (Milchz. **20,** 635) wendet sich gegen die Sterilisirung der Milch, welche eine Veränderung des feinsten Nahrungsmittels in seinen Haupteigenschaften hervorrufe.

Nach Schmitt (Molk. Z. 1891, No. 21 und 22) hat man in Leipzig mit sterilisirten Mischungen von Vollmilch mit einer 6proc. Milchzuckerlösung bei der Säuglingsernährung gute Erfolge erzielt.

Die in Nürnberg zum Verkauf gelangende sterilisirte Säuglingsmilch ist nach folgenden Mischungsverhältnissen hergestellt.

Alter d. Kindes	Milch	Gerstenschleim	Rohrzucker	Inhalt einer Flasche	Preis
1—3 Wochen	200 g	600 g	25 g	100 g	4 Pfg.
4—12 „	350 „	700 „	25 „	150 „	6 „
13—20 „	600 „	600 „	25 „	150 „	7 „
21—39 „	700 „	350 „	25 „	250 „	11 „

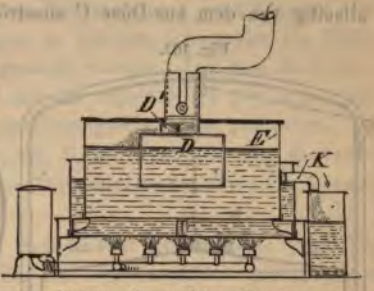
Soxhlet (D. P. 57524) wendet für seinen Milchsterilisirungsapparat einen selbstthätigen Ventil- und pneumatischen Flaschenverschluss an, welcher im wesentlichen aus einer auf den glatt abgeschliffenen Rand

der Flaschenmündung gelegten und vor Verschiebung geschützten Gummiplatte besteht. Beim Erhitzen gestattet diese der Luft freien Abzug, legt sich aber bei Abkühlung, nach erfolgter Sterilisirung, fest auf den Flaschenrand und drückt sich sodann pfropfenartig in den nach Innen etwas eingezogenen Hals der Flasche.

Einen Milchwärmapparat haben Dierks und Möllmann angegeben. (D. P. 58997.)

Das Milchgefäss *E* des Milchvorwärmers von Brock (D. P. 59151) wird mittels heissen Wassers erwärmt. Die auf dem den Zufluss regulirenden Schwimmer *D* angeordneten Leitschaufeln D^1 lassen die Milch auf der dem Abflussrohr *K* entgegengesetzten Seite in das Milchgefäss eintreten.

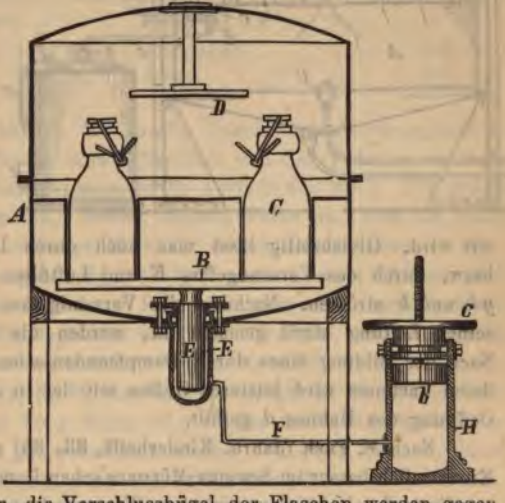
Fig. 160.



Escherich (Molk. Z. 1892, No. 7) hat einen Sterilisirungsapparat construirt, welcher ähnlich dem Soxhletschen für den Hausgebrauch bestimmt ist.

J. F. H. Gronwald, E. H. C. Oehlmann haben ihren Sterilisirungsapparat für Milch[1]) in folgender Weise modificirt (D. P. 56508): *A* ist der mit Wasser gefüllte Heizkörper; jenes wird durch Dampf zum Kochen gebracht. Die Verschlüsse der Flaschen *C* sind lose derart auf die Flaschenmündung gelegt, dass ihre Druckbügel durch das Druckstück *D* bethätigt werden können. Ist der Sterilisirungsprocess vollendet, so wird der in dem Cylinder *H* dicht geführte Presskolben *b* mittelst des Handrades *c* niedergeschraubt und so das im Cylinder befindliche Wasser durch Leitung *F* unter den Kolben *E* gedrückt. Der Flaschentisch *B* wird dadurch nach oben getrieben, die Verschlussbügel der Flaschen werden gegen das Druckstück *D* geführt und bei weiterem Hochsteigen des Flaschentisches geschlossen. Nunmehr schraubt man den Presskolben *b* wieder zurück, der

Fig. 161.



[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 397.

Flaschentisch B sinkt infolge seines eigenen Gewichts nach unten und drängt hierbei das vom Kolben b angesaugte Druckmedium in den Cylinder H zurück. Statt einer Druckflüssigkeit kann auch Pressluft oder Dampf benutzt und mittelst derselben das Druckstück D durch geeignete Verbindung mit dem Kolben E nach beiden Richtungen, d. h. nach oben und nach unten getrieben werden, wobei die Bewegung des Tisches B überflüssig wird.

Beim Abfüllsterilisator für Milch von Gronwald, Oehlmann und Neuhaus (D. P. 58683) sind in dem Heizbehälter A (Fig. 162) die ringförmigen Sterilisirungskammern BB^1B^2 derartig eingesetzt, dass ihre Wandungen allseitig von dem aus Düse C ausströmenden Dampfe umspült werden; D ist

Fig. 162.

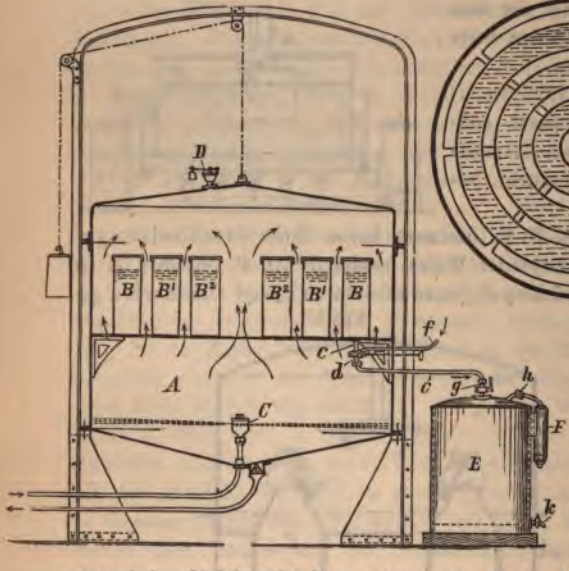
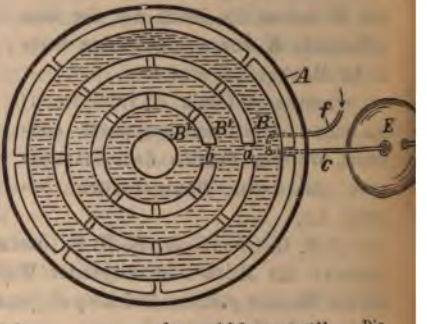


Fig. 163.



das Ablassventil. Die Sterilisirungskammern, welche unter einander durch die Canäle ab (Fig. 163) verbunden sind, werden bei geschlossenem Dreiwegehahn d mit Milch gefüllt, welche mittelst Dampfes sterilisirt wird. Gleichzeitig lässt man auch durch Leitung f und c Dampf in bezw. durch das Versandgefäss E und Luftfilter F bei geöffneten Hähnen $g\,h$ und k strömen. Nachdem das Versandgefäss mit seinem Luftfilter und seiner Leitung steril gemacht ist, werden die Hähne $g\,h\,k$ geschlossen. Nach der Bildung eines durch Dampfcondensation im Versandgefäss gebildeten Vacuums wird letzteres Gefäss mit der in A sterilisirten Milch durch Oeffnung des Hahnes d gefüllt.

Nach E. Feer (Jahrb. Kinderheilk. **33**, 88) gelingt die Sterilisation der Kindermilch besser im Schmidt-Mülheim'schen Dampfapparate, dem „Triumphsterilisator", als im Soxhlet'schen Wasserbadapparate. Ebenso verdient das Esenbeck'sche Verfahren bei Beschaffung billiger Milch erwähnt zu werden. 30 Minuten langes Kochen in den bekannten „Milchkochern" genügt, um die Milch 24 Stunden lang steril zu halten.

Hamm (Milchz. **20,** 461) verwendet zum Sterilisiren einen Kasten, in dem sich Fächer für Flaschen und Kannen befinden; der Verschluss der letzteren ist der Bügelpatentverschluss, der während des Erhitzens mittelst Dampf auf 110° C. nur lose aufgelegt ist. Nach dem Sterilisiren (15 Min.) wird durch kaltes Wasser sofort auf 50° C. gekühlt, wobei die Verschlüsse angesaugt werden. Hierauf werden die geschlossenen Flaschen nochmals mittelst Dampf auf 110° 15 Min. lang erhitzt. Die Flaschen werden im Eiskeller nachher noch aufbewahrt.

Ferd. Hüppe (Berl. klin. W. **28,** 717) schlägt vor, die für die Kinderernährung zu sterilisirende Milch vor dem Erhitzen durch Centrifugiren von Schlamm und sonstigen Verunreinigungen zu befreien. Je reiner die Milch ist, desto leichter kann sie keimfrei gemacht werden. Der vom bacterienhaltigen Schlamme befreite Rahm wird mit der reinen Milch gemischt. Die Sterilisation, mit Dampf, soll am Milchgewinnungsorte selbst geschehen.

Pictet und Weyl (Berl. klin. W. **28,** 1009) bestätigen die Beobachtungen von Petri u. Maassen[1]) über die Wirksamkeit des Gronwald-Oehlmann'schen Apparates.

Um Milch leichter transportirbar und haltbar zu machen, empfiehlt „The Amer. Dairyman" (Molk. Z. 1891, No. 49) die Milch gefrieren zu lassen und sie in fester Form zu verkaufen. Nach Guerin (ibid.) steht gefrorene Milch weder in Bezug auf Fett noch in anderer Richtung hinter gewöhnlicher Milch zurück.

Ein russisches Fabrikat condensirter Milch enthielt nach Jürgens (Pharm. Z. Russl. **30,** 199)

Trockenrückstand	33·25 Proc.	Albuminate	10·32 Proc.
Fett	10·01 „	Asche	1·79 „
Milchzucker	11·19 „		

Stokes (Chem. Z. **15,** No. 46) prüfte folgende Conservirungsmittel: Calcium- und Natriumcarbonat, Borax, Borsäure und Salicylsäure; als Indicator für deren Wirksamkeit benutzte er die Acidität der Milch. Die ersten beiden waren die wirksamsten. Hierzu bemerkt Vieth (ib.) dass die Kälte bezw. Wärme das einzige zulässige Mittel für diesen Zweck bilden.

Hanausek (Z. Nahrungsm. Hyg. **5,** 291) stellt Normen für die Beschaffenheit der Kindernährmittel bezw. Kindernährmehle auf. Auch Fichtenthal (ib.) formulirt die Eigenschaften und Anforderungen, welche man an Kindernährmittel, besonders an sterilisirte Milch zu stellen hat.

Hirst (Molk. Z. 1892, No. 7) empfiehlt als Ersatz für Muttermilch eine Mischung aus 15 g Sahne, 30 g Milch, 32 g Wasser und 0.06 g Milchzucker pro Flasche, die 20 Min. lang sterilisirt werden soll. Die Mischung kann man nötigenfalls vor der Sterilisation mit Pankreatin behandeln.

B. C. Niederstadt (Milchz. **20,** 695) fand in

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13,** 399.

	Spec. Gew.	Fett	Eiweiss und Casein	Rohrzucker	Asche	Wasser
Anglo Swiss Condensed Milk. Comp. Cham.	15° 1·306	11·79 Proc.	10·40 Proc.	39·02 Proc.	1·92 Proc.	25·75 Proc.
Nestle's cond. Milk-Comp. Vevey	1·298	12·35 „	9·12 „	41·12 „	2·08 „	25·83 „
Italian cond. Milk-Comp.	1·299	10·18 „	9·12 „	40·12 „	2·59 „	27·07 „
Schmidt's cond. Milch (Holstein)	1·267	13·89 „	11·50 „	26·62 „ (Milch-Zucker)	2·79 „	34·70 „
Löfflund peptonisirte Kindermilch	—	12·12 „	9·83[1]) „	13·78 „	2·23 „	—

Dahm's Eiweissmilch (D. P. 60239), als Frauenmilchersatz, besteht in einem Zusatz von Eiweiss, dem durch Erhitzen über die Siedetemperatur des Wassers seine Gerinnbarkeit genommen ist, in entsprechender Menge zu Kuhmilch.

Niederstadt (Milch. Z. **20**, 624) fand Kefir zusammengesetzt:

	Nach 1 tag.	2 täg.	8 täg. Gährung.
Spec. Gew. 15°	—	1·0277 Proc.	—
Freie Säure	0·855 Proc.	0·99 „	1·997 Proc.
Fett	2·38 „	3·91 „	—
Eiweiss u. Casein	3·30 „	3·40 „	—

etwas Alkohol.

H. J. Phillips (Chem. N. **64**, 53) beschreibt eine Methode und einen Apparat zur Bestimmung der Luft und der Kohlensäure in solcher Milch, welche mit letzterem Gase imprägnirt worden ist.

Rahm. Weigmann (Milchz. **21**, 277) bespricht das Wesen der Rahmsäuerung durch Bacterienreinculturen. Am meisten empfiehlt sich das Hinzufügen eines Säureweckers, welcher Milchsäurereinculturen enthält. Das Pasteurisiren behufs Entfernen der schädlichen Bacterien aus dem Rahm eignet sich für die Herstellung von Exportbutter.

Vieth (Michz. **21**, 173) fand in Rahmsorten des Handels im Jahre 1891 45·7—51·4 Proc., Mittel 49 Proc. Fett, im Doppelrahm 51·1—57·9, Mittel 55·3 Proc. Fett. Devonshirerahm oder Clottedcream (51 Proben) enthielt:

Wasser	25·16—45·55 Proc.,	Mittel	33·95 Proc. Fett,
Fett	46·34—68·59 „	„	59·30 „ „
Protein, Zucker	4·96— 8·80 „	„	6·21 „ „
Asche	0·42— 0·77 „	„	0·54 „ „

Törring (Milchz. **21**, No. 12) bestimmt den Fettgehalt im Rahm nach Verdünnen desselben mit der 2·5—10fachen Wassermenge mittelst des aräometrischen Verfahrens von Soxhlet.

2. Butter.

Salenius (D. P. 57152) wendet zur Buttergewinnung Schleudermaschinen an, in denen man eine Luftart oder Flüssigkeit von der Drehachse der Trommel aus in der Richtung gegen deren Mantel in feinen

[1]) Darunter 4·18 Proc. Albumin und Pepton.

Stralen und unter Druck in die der Achse zunächstliegenden Rahmschichten treibt. Dies kann geschehen durch ein in die Schleudermaschine reichendes, gegabeltes und durch einen Dreiweghahn mit der Vollmichleitung verbundenes Rohr, dessen einer Zweig *a* mit gegen den Mantel der Schleudertrommel gerichteten Durchlochungen versehen ist, während der andere Zweig *b* innerhalb des centralen Verteilungskegels *c* mündet, zu dem Zwecke, die continuirlich in die Schleudermaschine geleitete Vollmilch, je nach der Hahnstellung, entweder unmittelbar in der Schleudertrommel verbuttern oder nur abrahmen zu können. An Stelle dieses gegabelten Zuführungsrohres für die Vollmilch kann auch ein am unteren Ende mit Auslauf versehenes, teilweise durchlochtes Rohr angewendet werden, in welchem ein mit entsprechenden Durchlässen versehenes zweites Rohr drehbar ist, welches derart eingestellt werden kann, dass die continuirlich unter Druck zufliessende Vollmilch entweder zum Zwecke des Butterns in feinen Stralen in die in der Schleudertrommel abgeschiedenen Rahmschichten gespritzt wird oder unten ausfliesst, um nur abgerahmt zu werden.

Fig. 164.

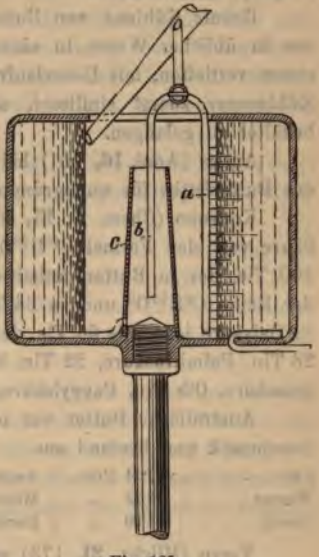
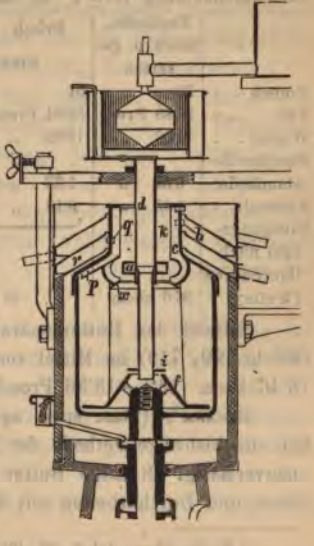


Fig. 165.



Salenius (D. P. 59817) benutzt zu gleichem Zwecke auch den Druck der Magermilch in der rotirenden Trommel.

Bei der Schleudermaschine zur Buttergewinnung von Frederek Nörlöw (D. P. 60968) ist innerhalb des Aufsatzes *k* der Schleudertrommel an dem Zuleitungsrohr für die Vollmilch ein Gefäss *a* angebracht, welches einen siebartig durchlochten Boden hat, und mit einem tangential abgehenden Stutzen die innerste Rahmlage auffängt, nachdem die Abflussöffnung *b* für den Rahm geschlossen worden ist. Durch den Siebboden fällt der Rahm auf eine Scheibe *i* bezw. auf die äussere Fläche des Einlaufkegels *f* und zerschellt, wodurch das

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 405.

Butterfett abgesondert wird. Die Butter sammelt sich als innerste Schicht auf dem Rahm, wird durch den Ring x abgestreift und schiebt sich in dem Canal c bis zur Austrittsöffnung empor, wärend die Buttermilch auf dem Wege p, q, r abfliesst.

Behufs Kühlens von Butter verschliesst Chr. Töchsen (D. P. 61471) das in üblicher Weise in einen Wasserbehälter gesetzte Buttergefäss mit einem vertieften, mit Ueberlaufrändern versehenen Deckel, in welchen das Kühlwasser zuerst einfliesst, um dann über die Ränder in den Wasserbehälter zu gelangen.

Allen (Anal. **16**, 161) hält die von Wanklyn[1]) angegebene Constitution des Butterfettes für unbegründet.

Koefoed (Chem. Z. **15**, Rep. 297) fand in der Butter Oelsäure, eine Säure von der Formel $C^{15}H^{28}O^4$ und vielleicht eine Oxyölsäure $C^{29}H^{54}O^5$. 100 Tle. der in Butter enthaltenen Säuren bestehen zu 66 Tln. aus Säuren der Reihe $C^2H^{2n}O^2$ und zu 34 Tln. aus anderen flüssigen Säuren, von denen $^1/_3$ Oelsäure ist. Die 66 Tle. der Fettsäuren bestehen aus 2 Tln. Stearinsäure, 28 Tln. Palmitinsäure, 22 Tln. Myristinsäure, 8 Tln. Laurinsäure, 2 Tln. Caprinsäure, 0·5 Tln. Caprylsäure, 2·5 Tln. Caprinsäure, 1·5 Tln. Buttersäure.

Australische Butter war nach Vieth (Molk. Z. 1891, No. 41) von gutem Geschmack und bestand aus

Fett	87·14 Proc.	Asche 2·65 Proc. mit 1·55 Proc. Cl bezw. 1·37 Proc. NaCl	
Wasser . . .	12·22 „	Meissl'sche Zahl 30·5 cbcm	
Casein	1·00 „	Borsäure ca. 0·5 Proc.	

Vieth (Milchz. **21**, 173) setzte seine Untersuchungen über die Butterzusammensetzung fort.[1]) Er fand:

	Englische, frisch u. gesalzen	Frisch gesalzen Französische		Schleswig-Holstein, gesalzen	Dänische, gesalzen	Austral., gesalzen
Proben . .	29	51	5	9	19	2
Fett	88·88 Proc.	84·64 Proc.	84·14 Proc.	85·01 Proc.	83·80 Proc.	85·67 Proc.
Wasser . . .	11·08 „	13·93 „	12·08 „	12·33 „	13·35 „	11·47 „
Sonstige Bestandteile	0·59 „	1·33 „	1·81 „	1·13 „	1·02 „	1·09 „
Kochsalz .	1·45 „	0·10 „	1·97 „	1·53 „	1·83 „	1·77 „
Sättigungszahl flüchtiger Säuren (Wollny) .	26·6 cbcm	28·1 cbcm		24·9 cbcm	27·2 cbcm	31·5 cbcm

Mittelst des Butterseparators erhaltene Butter besass nach Hittcher (Milchz. **20**, 719) im Mittel von 14 Untersuchungen einen Wassergehalt von 15·46 Proc. (13·1—18·36 Proc.).

Besana[2]) (Staz. sper. agric. ital. 1891, 496; Chem. CBl. **63**, I. 450) hält die bisherige Methode der Bestimmung der Rancidität der Butter für unzuverlässig. Ranzige Butter lässt sich durch Waschen mit Wasser, Erhitzen und Durcharbeiten mit Milch wieder verwendbar machen.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 406. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 407.

Lafar (Arch. Hyg. **13,** 1) fand in Naturbutter mehr Keime von Mikroorganismen als in Kunstbutter vor. Kälte oder Kochsalzzusatz vermochte die Keime nur teilweise zu vernichten.

Laser (Z. f. Hyg. **10,** 513) untersuchte das Verhalten von Typhus-, Cholera- und Tuberkelbacillen in der Butter. Dieselben vermochten sich ca. 1 Woche lang lebensfähig zu erhalten. Der durch das Plattenculturverfahren leicht zu führende Nachweis von *Oidium lactis* kann als sicheres differential-diagnostisches Merkmal gelten, sobald es gilt, die Gegenwart von Butter zu erkennen.

A. Scala und Alessi (Z. Nahrungsm. Hyg. **6,** 24) weisen die Uebertragung von Krankheiten durch künstliche Butter, hergestellt aus dem Fette kranker Thiere, nach.

Nach Siedel (Milchz. **20,** 1019) kann die schlechte Verzinnung der Gefässe der Butter eine ölige oder talgige Beschaffenheit verleihen. Nach Jensen und Lunde (Milchz. **21,** 36) wird der sog. Kohl- und Turnipsgeschmack der Butter nicht durch die Fütterung, sondern durch bestimmte Bacterienarten bewirkt.

J. Pinette (Chem. Z. **14,** 1570) löst zur Analyse 2 g Butter in einer Mischung von Aether und Petroleumäther auf, schüttelt mit Wasser und Alkohol und bestimmt in einem aliquoten Teile der ätherischen Lösung das Fett gravimetrisch; ein anderer Teil der Butter wird zur Wasserbestimmung verwendet. Als Apparat für die Untersuchung dient ein kalibrirter Scheidetrichter.

J. Swaving u. C. Wellemann (Milchz. 20, No. 27) fanden die Sättigungszahlen für die flüchtigen Fettsäuren der niederländischen Butter (nach Wollny bestimmt) sehr schwankend; als untere Grenze für die Beurteilung dürfte die Sättigungszahl 19 cbcm $^1/_{10}$ Normal-Alkali für 5 g Butter gelten.

M. Schrodt und O. Henzold (Landw. Vers. Stat. **40,** 299) fanden den Gehalt des Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren nicht von der Fütterung, sondern von dem Stande der Lactation abhängig; je weiter letztere vorgeschritten, desto weniger flüchtige Fettsäuren. Damit ist ein Steigen der unlöslichen Fettsäuren und eine Erhöhung des Brechungsexponenten des Fettes verbunden. Da unverfälschte Buttersorten in den Handel kommen mit niedrigem Gehalte an flüchtigen Fettsäuren, so ist eine Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren nötig.

Da die Verwendung einer alkoholischen Kalilösung zur Verseifung der Butter behufs Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren darin zu Fehlern Veranlassung giebt, führen Leffmann und Beam (Anal. **16,** 153 und **17,** 65) dieselbe durch 10 cbcm einer Mischung von 25 cbcm 50proc. Natronlauge und 125 cbcm. Glycerin aus; es wird 15—20 Minuten gekocht und dann im allgemeinen nach Reichert-Meissl verfahren.[1])

J. König und F. Hart (Z. anal. Ch. **30,** 292) verseifen 5 g Butterfett

[1]) Gefälligst übersandter Sonderabzug.

mit 40 cbcm einer Barytlauge (17.5 g $Ba(HO)^2$ in 100 cbcm Wasser) und bestimmen die löslichen Bariumsalze als Bariumsufat. Die so gefundene, den löslichen Fettsäuren entsprechende Menge Baryt wird als „Barytzahl" bezeichnet.

H. Kreis und W. Baldin (Schweiz. W. Pharm. **30,** 189) fanden die Barytzahl parallel gehend mit der Meissl-Reichert'schen Sättigungszahl, jedoch sind die Schwankungen der ersteren untereinander nicht kleiner als diejenigen der letzteren. Bei Bestimmung der Sättigungszahl empfehlen die Verfasser die Verseifung des Butterfettes mit Natriumalkoholat.[2])

Nach N. T. Lupton (Aurl. **16,** 145) bewirkt die Fütterung der Kühe mit Baumwollsamen-Präparaten eine Erhöhung des Schmelzpunktes um 8 bis 9° C. und eine Erniedrigung des Gehaltes an flüchtigen Fettsäuren, während das specifische Gewicht unverändert bleibt.

G. Ellinger (Chem. Z. 15, Rep. 165) fand bei 510 Butteruntersuchungen eine Zunahme des Brechungsvermögens[3]) im Herbst; dasselbe schwankt zwischen 23—37°. Das Oleorefractometer gestattet höchstens 30 Proc. Oleomargarine in der Butter nachzuweisen.

C. A. Lobry de Bruyn und H. Leent (Rev. intern. fals. denr. alim. 5, 27, 28) halten auch auf Grund neuerer Prüfungen[4]) das Oleorefractometer wegen der damit erzielten schwankenden Werte, die mit der Sättigungszahl nicht parallel gehen, als ungeeignet, Margarine in der Butter nachzuweisen. — Nach Jean (ibid. **5,** 65) erklären sich diese Resultate durch die infolge Fütterung der Kühe mit Oelkuchen veränderte Beschaffenheit der Butter, deren Verseifungszahl dadurch beeinflusst wird. Nach neueren Mitteilungen (ibid. **5,** 133) sind Butterproben mit 32—36° Ablenkung der Verfälschung mit Cocos- oder Palmbutter verdächtig, solche mit 31—29° sind als rein anzusehen und bei 29—25° Ablenkung kann eine Verfälschung mit Kunstbutter vorliegen.

Marpmann (Pharm. Centr. **33,** 209) fand mittelst des Abbe'schen Refractometers den Brechungsindex für Butter bei 1·4590—1·4620; 1·4363 Brechung verdächtigt die Butter. Die Brechung der Fettsäuren in Verbindung mit ihrem spec. Gewicht, ihrem Schmelzpunkt, der Jodzahl und dem Verhalten bei 120° (Geruch) giebt wertvolle Anhaltspunkte.

Verfälschungsmittel:

Eingeweidetalg schmilzt bei . . .	50°,	Brechungsindex . . .	1·470
Lungentalg „ „ . . .	49·3	„ . . .	1·467
Netztalg „ „ . . .	49·6	„ . . .	1·467
Herztalg „ „ . . .	49·5	„ . . .	1·466
Stichtalg „ „ . . .	47·1	„ . . .	1·463
Taschentalg „ „ . . .	42·5	„ . . .	1·461
Nierentalg „ „ . . .	48·0	„ . . .	1·466

Thörner (Chem. Z. **15,** 1291) benutzt zur Untersuchung der Butter die „Victoria-Centrifuge" von Waston Laidlaw & Co. in Glasgow. Damit

[2]) Kossel und Obermüller, Techn.-chem. Jahrb. **13,** 356. — [3]) ibid. **13,** 405. — [4]) *ibid.* **13,** 406.

bestimmt man den Gehalt an Wasser und an Fettsäuren nach Verseifung der Butter und Zersetzen der Seife. Butter giebt 90—91, Margarine 94—95 und andere Fette 95—97 Proc. des angewendeten Fettes als Fettsäuren. Die Bestimmung des Brechungsindex soll mit dem Pulfrich'schen Refractometer bei 60° ausgeführt werden. Die Indices liegen für:

Butter bei	1·4476—1·4477	Margarine	1·4505
Schweineschmalz	1·4539	Rindertalg	1·4527
Olivenöl	1·4548	Cottonöl	1·4570
Mohnöl	1·4586	Sesamöl	1·4561
Ricinusöl	1·4636	Rüböl	1·4667

Rodewald (Landw. Vers. Stat. **40,** 265) zeigt, wie man aus den Maximal- und Minimalzahlen für die flüchtigen Fettsäuren, aus dem Jodadditionsvermögen und dem Brechungsindex mit Hülfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung eine Fälschung der Butter ziffermässig feststellen kann.

Weilandt (Milchz. **21,** 238) will aus der Aufnahmefähigkeit einer Butter gegen Farbstoffe, vornehmlich Methylenblau, eine Verfälschung derselben bestimmen.

Nach John Muter (Anal. **16,** 88) gelingt der Nachweis einer Verfälschung der Butter mit Cocosöl mittelst des Reichert'schen Verfahrens in Verbindung mit dem Oleorefractometer.

Um das Gewicht der Butter zu vermehren, wird ein Präparat „Gilt Edge Butter Compound" in den Handel gebracht, das nach Wiley (Chem. Z. **16,** Rep. 34) aus 70.48 Proc. Natriumsulfat und 29·52 Proc. Pepsin besteht. Das Ferment bewirkt leichte Emulsionirung des Fettes mit Wasser.

3. Käse.

Martinet (D. Molk. Z. 1892, 7) veröffentlicht seine Untersuchungen über die Labkraft der verschiedenen Häute des Labmagens.

Aîné (D. P. 56460) behandelt zur Labgewinnung Kälbermagen 24 Stunden mit Wasser und darauf bei einer Temperatur, welche 60—66° nicht überschreiten darf. Dann wird destillirt. Das Labferment soll hierbei in das Destillat übergehen.

Quark aus Schafmilch hat nach Sartori[1]) folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	Durchschnitt in Proc. frisch und trocken (100° C.)	
Wasser . . .	43·80 Pro	42·80 Proc.	43·29 Proc.	43·29 Proc.	—
Fett	36·46 „	31·64 „	31·90 „	33·32 „	58·76 Proc.
Albuminoide	8·66 „	13·61 „	12·94 „	11·73 „	20·66 „
Laktine . .	9·77 „	11·16 „	10·36 „	10·43 „	18·37 „
Milchsäure .	0·59 „	0·33 „	0·39 „	0·43 „	0·76 „
Asche . . .	0·72 „	0·78 „	1·02 „	0·84 „	1·45 „

Schafmilchquark ist ärmer an Eiweiss als jener der Kuhmilch, aber reich an Fett.

Ein aus Magermilch hergestellter „blauer Dorsetkäse" enthielt nach Vieth (Milchz. **21,** 173):

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13,** 411.

Wasser . . . . 41·55 Proc.	Casein etc. . . 44·09 Proc.	Chlor der Asche 1·78 Proc.
Aetherextract . 8·76 „	Asche . . . . 5·60 „	

Die blaue Farbe rührt von den durch Schimmelpilzen gebildeten blauen Adern her.

Nach L. Adametz[1]) (Milchz. **21,** 205) wird das Auftreten gewisser Färbungen bei anormalen Reifungsprocessen der Käse bedingt durch gewisse braune und schwarze Schimmelpilze („schwarzer Käse") oder Hefearten, welche letztere zur Gattung Fumago (Russtau) und nicht zu den Saccharomyceten gehören.

Nach Billitz (Milchz. **20,** 101) wird die bei Stracchino- und Gorgonzolakäse sonst durch die Gegenwart eines Schimmelpilzes (Penicillium) veranlasste grüne Marmorirung häufig durch Ultramarin künstlich erzeugt.

Mariani[2]) (Molk. Z. 1891, No. 27) macht weitere Mitteilungen über den Kupfergehalt italienischer Käsesorten. Magerkäse färbt sich schneller und stärker durch Kupfer, als Fettkäse.

4. Fleisch. Fleischpräparate. Peptone und Pepsine.

Eber (Arch. wiss. Thierheilk. **18,** 110; Viertelj. Fortschr. Nahrungsm. Ch. **6,** 155) weist die bei Fleischwaaren eingetretene Fäulnis, bei der sich Spuren von Ammoniak entwickelt haben, durch eine Lösung von 1 Tl. Salzsäure in 3 Tl. Alkohol und 1 Tl. Aether in einem Apparat nach, in welchem die dabei auftretenden Salmiaknebel leicht sichtbar werden.

Fröhner und Kundsen (Chem. CBl. **62,** II. 393) berichten über die Geniessbarkeit des Fleisches vergifteter Tiere. Die medicamentöse Behandlung eines Tieres macht das Fleisch desselben nicht gesundheitsschädlich.

Ueber die Natur des Fischgiftes teilt Arustanoff (Arch. anim. Nahrungsm. **7,** 78) Erfahrungen mit; er züchtete aus Organen von Menschen, die infolge des Genusses von Fischfleisch gestorben waren, für Tiere pathogene Bacterien. Fischel und Enoch (Fortschr. Med. **10,** 277) fanden in dem Cadaver eines Karpfens, dessen Tod durch Verunreinigung des Fischbehälters durch Abwässer eingetreten war, pathogene Bacterien, deren Culturen für Warmblüter giftige Stoffe enthielten.

H. C. J. Dunker (Z. Milch. Hyg. **2,** 21) fand den Rohrbeck'schen Desinfector sehr geeignet zur Nutzbarmachung solchen Fleisches, welches wohl noch zu Nahrungszwecken Verwendung finden könnte, aber in rohem Zustande nicht in den Handel gebracht werden darf.

Das Färben Braunschweiger Würste mit Carmin weisen A. Klinger und Bujard (Z. angew. Chem. 1891, 515) mittelst Extraction durch Glycerin und spectroskopische Beobachtung nach.

Niebel (Z. Fleisch. Milch. Hyg.; Viertelj. Fortschr. Nahrungsm. Ch. **6,** 442) fand, dass der Nachweis von Pferdefleisch in Fleischwaaren durch Feststellung des Glycogengehaltes in denselben gelingt. Pferdefleisch enthält je nach dem Alter des Fleisches nach dem Schlachten 0·373 bis 1·072

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13,** 410. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **13,** 411.

Proc., Rindfleisch höchstens 0·20 Proc., Schweine- und Hammelfleisch gar kein Glycogen. Als obere Grenze für den Gesamtkohlehydratgehalt der Fleischsorten, ausser Pferdefleisch, kann man 1 Proc. der entfetteten Trockensubstanz annehmen. Räuchern und Pökeln verändert denselben nur wenig. Dies wird durch eine Anzahl von Analysen von Fleischwaaren verschiedenster Art nachgewiesen.

Chemisch-bacteriologische Analysen von Wurstwaaren führte Serafini (Arch. Hyg. **13**, 173) aus. Als wesentlichste und häufigste Ursache der Wurstverderbnis ist der *Bac. subtilis* anzusehen.

Lutz (Arch. anim. Nahrungsm. **6**, 87) fand in Speck:

	Amerikanischem	Holländischem
Wasser	9·0	12·0
Stickstoffsubstanz	9·0	14·5
Fett	71·5	63·5
Asche	10·5	10·0

Ueber Kühlräume für Fleisch und andere Nahrungsmittel sprach Fr. Hofmann (D. Med. W. **17**, 1141). Die Deckenlage für Fleisch-Kühlräume versieht Schreyer (D. P. 60246) mit porösen mit Filterunterzug bekleideten Korkplatten, welche leicht ausgewechselt werden können, während zu den Wandungen des Kühlraums trockene Cementplatten verwendet werden. Durch die poröse Decke werden die im ventilirten Kühlraum sonst zurückbleibenden schädlichen Miasmen aufgesaugt und mithin unschädlich gemacht.

In der von O. Hahr angegebenen Einrichtung zum Transport lebender und geschlachteter Fische (D. P. 48025 u. 52758) bringt der Erf. für jedes Bassin eine besondere an demselben befestigte Wässerkühl- und Filtrirkammer an; ein oder mehrere solcher Bassins bilden mit der beliebig angetriebenen Luft- und Wassercirculationspumpe ein abgeschlossenes Ganze. Dadurch können die Bassins auch im gefüllten Zustande mit sämtlichem Zubehör von einem Fahrzeuge zum anderen transportirt werden (D. P. 57809).

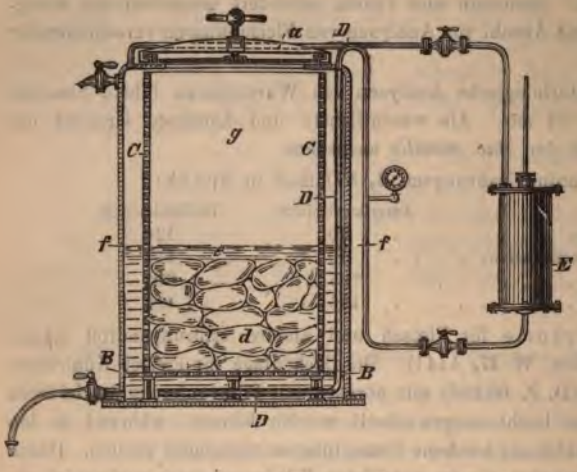
Nach Maljean (J. Pharm. Chim. [5], **25**, 348) ist gefrorenes Fleisch daran zu erkennen, dass die im frischen Fleischsaft zahlreich enthaltenen normalen roten Blutkörperchen in jenem fehlen.

Ueber den Verlust, welchen das Rindfleisch an Nährwert durch das Pökeln erleidet, sowie über Veränderungen salpeterhaltiger Pökellaken berichtet Polenske (Arb. Kais. Ges. **7**, 471).

Um Fleisch zu pökeln, schichtet Joh. Fey (D. P. 57350) die Fleischstücke *d* auf der Siebscheibe *B* innerhalb des Siebmantels *C* übereinander (Fig. 166) und lässt dann Lake *e* ein, bis das Fleisch vollständig bedeckt ist und der Spiegel der Lake sich etwa bei *f f* befindet. Hierauf schliesst man den Deckel *a* luftdicht und setzt die Luftpumpe *E* oder Druckluft in Thätigkeit. Die comprimirte Luft tritt dann durch die unterhalb der Siebscheibe *B* angebrachten Oeffnungen des Rohres *D*, steigt aufwärts durch das Sieb *B* und die Lake *e* über den über derselben freigelassenen Raum *g*. Die durch die Lake gesandte Luft bewirkt, dass das Fleich gleich-

mässig von allen Seiten aus gepökelt wird. Angeblich zur Verstärkung der Druckwirkung können auch in dem den Raum *g* durchlaufenden Teile des Druckrohres *D* Löcher zum Austreten der Pressluft angebracht sein.

Fig. 166.



Das unter dem Namen Preservalin auf den Markt gebrachte Fleischconservirungsmittel besteht nach Terne (Chem. CBl. **63**, I. 448) aus 44·18 Proc. Borax, 45·30 NaCl und 7·80 Wasser, sowie Rosanilin.

Polenske hat folgende Conservirungsmittel für Fleisch und Fleischwaaren untersucht (Arb. Kais. Ges. **8**, 252):

1) Meat-Preserve-Krystall von Dresel-Berlin (1 kg für 1 M.) 90 Proc. Natriumsulfit und 10 Proc. Natriumsulfat.

2) Lakolin von Dresel-Berlin. „Fleischerhaltungsessenz" ($^1/_2$ l für 1·25 M.). Saure Flüssigkeit, spec. Gew. 1·244 bei 15° C. 1 l enthält:

6·8 g K^2SO^4	25·0 g Glycerin	Glycerinborat
17·6 g Na^2SO^4	6·0 g Borsäure	
212·0 g $NaHSO^3$	3·6 g Fe^2Cl^6	

3) Antisepticum von C. H. Rose-Hamburg ($^1/_2$ kg für 2 M.) besteht aus gepulverter Borsäure, die durch 1 Proc. Al^2O^3 und Kalk verunreinigt ist.

4) Phlodarit der Magdeburger Conservesalzfabrik von Ad. Dübecke (400 g für 1 *M*). Für 5 kg Fleisch sollen 10 g des Salzes genommen werden, das aus 75 Proc. Na^2SO^4 und 25 Proc. $NaHSO^3$ besteht.

5) Carnat von Ziffer-Berlin (590 g für 3 M.). Für 5 kg Fleisch sollen 5 g genommen werden. Das Pulver besteht aus

18·9 Proc. Na^2SO^4	40·14 Proc. NaCl	5·1 Proc. Rohrzucker			
33·9 Proc. Na^2SO^3	1·6 Proc. Na^2CO^3	0·7 Proc. Ca- u. $MgCO^3$			

6) Monopol von Ziffer-Berlin (550 g kosten 2 *M*); zu 50 kg Fleisch gehören 300 g Monopol. Das Pulver enthält:

KNO^3	43·3 Proc.	KCl	17·3 Proc.	Rohrzucker	20·0 Proc.
K^2CO^3	15·0 „	NaCl	1·2 „	Wasser	3·0 „

7) Erhaltungspulver von Ziffer-Berlin (390 g für 1 M.)

28·3 Proc. NaCl, 70·1 Proc. kryst. $B(OH)^3$, 1·3 Proc. Wasser.

8) Best Australian New Zealand Meat Preserve von L. Zipfer-Berlin (900 g des Pulvers für 1·40 M.) Darin 33·1 Proc. NaCl, 48·6 Proc. Na^2SO^4, 16 Proc. $NaHSO^3$, 1·7 Proc. CaO, ferner MgO u. Wasser.

9) Preservaline, Schutz gegen Springmaden, von L. Zipfer-Berlin. Eine Flasche ($^3/_4$ l für 1 M.) mit einer gelben Flüssigkeit vom Vol.-Gew. 1·275 bei 15°; 1 l enthält 206·7 g NaCl, 185·0 g Na^2SO^3 + $NaHSO^3$, 14·2 g Na^2SO^4, Spuren von Benzoësäure.

10) Rose's Schwefelpräparat von Rose-Hamburg, zum Ausräuchern der Schwefelkammern. Ein 4 cm breiter, 22 cm langer, mit ca. 30 g Schwefel überzogener Papierstreifen. 60 Stück kosten 3 M.

Nach S. Bein (Chem. Z. **15**, Rep. 211) wirkt Kochsalz auf Eigelb in der Weise ein, dass dasselbe unlöslich wird und weniger Rohfett nach dem Lagern zeigt, wodurch das Fasseigelb minderwertig wird.

Das aus Eigelb hergestellte „Eggio" enthält nach Boyer (J. of the Franklin Inst. 1892, März) zwischen 54 und 57 Proc. Wasser, 10 bis 20 Proc. Asche, 14 bis 16 Proc. Fettsäuren. Die Asche besteht grösstenteils aus Kochsalz zur Verhinderung der Fäulnis.

Ueber die Zusammensetzung der Kost in den Berliner Volksküchen berichten Proskauer u. Buchholtz (Chem. CBl. **63**, 596); desgl. über den Nährwert der Kost auf Grund der von Genannten erhaltenen Resultate Blaschko (ibid.).

Johnson (Chem. N. **63**, 265) untersuchte die organischen Basen des Fleischsaftes; Kreatin ist im frischen Muskel nicht vorhanden, dagegen kommt Kreatinin darin vor.

Balland (Rev. intern. fals. denr. alim. **5**, 139) fand in Liebig'schen Fleischextracten, welche 10 Jahre lang in Blechbüchsen aufbewahrt gewesen waren, 16—21 Proc. Wasser, 79—84 Proc. Trockensubstanz und 18—22 Proc. Salze; die Lötung der Büchsen war durchlöchert. Milchsäure und Essigsäure vermögen Zinn zu lösen.

Oxin, ein neues Fleischpräparat, wird in Frankreich durch Mischen von fett- und sehnenfreiem Fleische mit Zucker bei 40° hergestellt (Pharm. Z. Russl. **30**, 527).

K. Micko (Z. allg. Oesterr. Apoth. Ver. 1892, 1) giebt den Gang der Untersuchung von Pepton-Präparaten an. — W. Gerlach, die Peptone in ihrer wissenschaftlichen und praktischen Bedeutung (Hamburg 1891). — Devoto (Z. physiol. Ch. **15**, 465) weist Peptone nach durch Versetzen der Lösung mit 100 cbcm Wasser und 80 g kryst. Ammonsulfat, Kochen, Filtriren; das Filtrat soll Biuretreaction zeigen.

Nach Denaeyer (J. Pharm. d'Anvers **47**, 405; Viertelj. Fortschr. Nahrungsm. Ch. **6**, 444) soll gutes Fleischpepton höchstens 30 Proc. in 95proc. Alkohol lösliche Extractivstoffe (Leucin, Tyrosin, Alanin, Glycocoll etc.) enthalten; es hängt der Gehalt an verdautem Eiweiss von dem richtig geleiteten Verdauungsprocess ab.

Die chemischen Unterschiede zwischen genuinem Eiweiss, Albumose

und Pepton beschreibt M. Flaum (Schweiz. W. Pharm. **29**, 407). — Die Analyse der Peptone, unter besonderer Berücksichtigung der Trennung von Albumosen, Pepton, Leim beschreiben Heatom und Vasey (Anal. **27**, 28).

Nach W. Gerlach (Münch. Med. Wochenschr. 1891, No. 21) besitzt das Denaeyer'sche Fleischpepton keine beständige Zusammensetzung[1]) und ist auch sonst nicht zweckentsprechend.

Nach Velde (Rev. intern. fals. denr. alim. **5**, 125) zeigten folgende Fleischpeptone nachstehende Zusammensetzung:

	Pepton Cornélis	Kemmerich	Denaeyer
Alkoholniederschlag der conc. Lösung .	35·89 Proc.	47·50 Proc.	68.9 Proc.
In Alkohol lösliche Extractivstoffe . .	58.94 „	43·33 „	19·43 „
Asche	5·17 „	9·1 „	11.67 „
Albumose und Peptone (durch Fällung mit HgCl und Bestimmung des Stickstoffes im Niederschlage)	15·12 „	Pepton fehlt Albumosen 28·71	61·12 „

A. Stutzer (Pharm. Centr. **33**, 253) fand im Denaeyer'schen Fleischpepton (3 Proben des Handels):

Trockensubstanz	21·17 Proc.	22·10 Proc.	21·40 Proc.
Stickstoff	3.06 „	3·12 „	3·09 „

Die organischen Stoffe bestanden aus 10·58 Proc. Albumosen, 1·33 Proc. Pepton, 1·98 Proc. Leimpepton, Leim 0·75 Proc., N-haltige Extractivstoffe 2·35 Proc. und N-freie Extractivstoffe 2·02 Proc. Entgegen der Meinung anderer Analytiker hält Stutzer das Präparat für ein geeignetes und aus Fleisch bereitetes Albumosepepton.

„Peptone Cornélis" wird nach Martensen (Pharm. Z. Russl. **30**, 245) durch Einwirkung von Pepsin und Weinsäure auf Fleisch erhalten; es enthält

	nach Van t'Hoff	nach Martensen
Wasser	6·01 Proc.	3·0 Proc.
Asche	5·19 „	6·2 „
Fett	0·46 „	0·19 „
Organische stickstoffhalt. Substanz (Peptone)	88·34 „	90·61 „

E. Merck (Chem. CBl. **63**, I. 995) stellt ein Fleischpepton her mit 38 Proc. Peptongehalt (Pepton Adamkiewicz) und 5 Proc. Fleischextract. Das Hydropepton Adamkiewicz mit 40 Proc. Pepton. siccum eignet sich zur Ernährung per Klysma und die Peptonchocolade mit 25 Proc. Pepton. siccum als Ersatz für jede Nahrung und als Kindernährmittel.

J. L. Webber (Chem. Z. **15**, 602) stellt Pepsin durch Ausziehen von Tiermägen mit angesäuertem Wasser dar und klärt den Auszug mit Schwefeldioxyd. Zur Trennung des Pepsins vom Pepton wird die Lösung mit Natriumsulfat gesättigt.

Um das Ferment der Bromeliaceen, das Bromelin, zu gewinnen, werden die Früchte der genannten Pflanzenfamilie, z. B. von Ananas, von Mosquera-Julia Food Co. (D. P. 58996) nach Entfernung der Rinde zerrieben, der Saft aus ihnen ausgepresst und entweder im Vacuum bei einer unter 45° C. liegenden Temperatur zur Trockne gebracht, oder das Ferment

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 413.

wird aus dem Saft, um es in reinerem Zustand zu erhalten, durch Ausfällen mit Salz oder mit Hülfe der Dialyse gewonnen. Den rohen Saft oder das in Wasser gelöste Ferment lässt man zur Gewinnung von Pepton auf eiweisshaltige Körper, z. B. auf Fleisch, 3—4 Stunden bei einer Temperatur von 45—50° C. einwirken; das Reactionsproduct wird filtrirt und aus dem Filtrat das Pepton durch Eindampfen bei einer 60° C. nicht übersteigenden Temperatur gewonnen.

Auch E. Kaiser (Anal. Inst. Pasteur 1891, No. 7) berichtet über die Fermente des Ananas.

Mussi (Wien. Med. W. **5**, 226) isolirte aus den Blättern und Stengeln von *Ficus carica* ein Ferment, Cradine, welches in saurer und alkalischer Lösung Eiweiss verdaut.

5. Tierische und vegetabilische Fette für Speisezwecke.

Bleichversuche an tierischen Fetten, speciell an Rindertalg, Margarine und Schweinefett haben Ad. Jolles und F. Wallenstein (Z. Nahrungsm. Hyg. **5**, 134) angestellt; sowol Tierkohle, als auch Kaliumpermanganat kann dazu angewendet werden.

Zur Verseifung von Talg behufs Bestimmung des Erstarrungspunktes seiner Fettsäuren empfiehlt H. N. Warren (Chem. N. **63**, 143) ein Gemisch von Aetzkali und Aetznatron.

Muter und Koninck (Anal. **14**, 61) bestimmen im Schweinefett die Oelsäure als Bleioleat, indem sie dasselbe mit Salzsäure zersetzen und die Säure in ätherischer Lösung zurücktitriren, ferner bestimmen sie die Jodzahl, welche für reines Schweineschmalz 93·66 Proc., für Baumwollsamenöl 136·69 Proc. beträgt. Wiley (Z. anal. Ch. **30**, 510) fand die Jodzahl des Schweineschmalzes von verschiedenen Körperteilen sehr schwankend von 52·55 bis 85·03 Proc. Die zur Verfälschung des Schmalzes verwendeten „Stearine" haben eine Jodzahl von 26·8—49·78 Proc. Verf. macht Angaben über spec. Gewicht, Schmelzpunkt, Brechungsvermögen etc. des Schmalzes.

C. Engler und G. Rupp (Z. angew. Ch. **31**, 389) berichten über die Beschaffenheit des amerikanischen Schweinefettes; unter 61 Proben waren 38 mit Cottonöl verfälscht. Verf. empfehlen die von Welman angegebene Methode zur Prüfung des Schweineschmalzes auf diese Verfälschung. (Pharm. Ztg. **36**, 798; ebenda **37**, 22), welcher 1 g des Fettes in 5 cbcm. Chloroform löst und mit 2 cbcm Phosphormolybdänsäure schüttelt, wobei Cottonöl und andere Pflanzenöle letztere reduciren und infolge dessen grün färben; mit Ammoniak übersättigt, tritt eine blaue Färbung ein. Schweineschmalz, auch Cocosöl, geben diese Reaction nicht.

Auch Mecke und Wimmer (Z. angew. Ch. **31**, 518) konnten im amerikanischen Schweineschmalz bis zu 75 Proc. Baumwollsamenöl nachweisen. Die Welman'sche Reaction tritt auch bei erhitztem Baumwollsamenöl auf, wogegen die Hehner-Beichi'sche Silberprobe in diesem Falle im Stiche lässt.

Klinger und Bujard (Z. angew. Ch. 1892, 69) fanden im Schweineschmalz 12·25 Proc. Wasser, ausserdem Borax.

Zum Nachweis von Pferdefett im Schweineschmalz eignet sich nach Denaeyer (Corps gras 1891, 162; Z. Nahrungsm. Hyg. **5**, 109) die Bestimmung der Bromzahl, die man wie die Jodzahl feststellt. Pferdefett erfordert 67 Proc. Brom, Schweineschmalz 40 Proc., Rindertalg noch weniger.

Holde (Mittlg. d. Kgl. techn. Versuchs-Anst. Berlin **9**, 81) führt die Bestimmung der Jodzahl derart aus, dass er 0·2—0·3 g des Oeles in 18 bis 20 cbcm Chloroform löst, dann 50 bezw. 60 cbcm Jodlösung zusetzt und nach 2 Stunden erst titrirt. Er fand die Jodzahl für

Leinöl	172—180 Proc.	Sesamöl	106—109 Proc.
Hanföl	175—176 „	Cottonöl	110—115 „
Mohnöl	139—143 „	Arachisöl	91·2—101·5 „
Olivenöl	79— 88 „		

Haines (Chem. N. **65**, 39) fand für ausgepresste Schmalzöle (Lard oil) 70·01—75·14 Proc. Jod; gegen Becchi's Reagens verhielten sich dieselben indifferent. Schlagdenhaufen und Braun (J. Pharm. Ch. **23**, 193) erklären bei der Hübl'schen Methode den Zusatz von Quecksilberchlorid zur Jodlösung für nötig. W. Fabrion (Chem. Z. **15**, 1791) bewahrt die Jod- und Sublimatlösungen getrennt auf und wendet zur Titerstellung des Thiosulfats eine 10proc. Jodkaliumlösung an, aus der das Jod durch Kaliumbichromat und Salzsäure frei gemacht wird. Zu dem Oele in Chloroform giebt man soviel Jodlösung, dass die Gesamtmenge des Jods vier Mal so gross ist, als die Menge des zur Absorption gelangenden Jods. L. Paparelli (Rev. intern. fals. denr. alim. **4**, 206) fand die Jodzahl für gepresste californische Olivenöle im Maximum zu 86·5, für mit Schwefelkohlenstoff extrahirte zu 86·6 Proc.

Um Olivenöl auf Erdnussöl zu untersuchen, scheidet Holde (Mittlg. kgl. techn. Versuchsanst. Berlin **9**, 109) die Fettsäuren als Bleisalze ab, zieht dieselben mit Aether aus und zerlegt den aus Palmitat und Arachinat bestehenden Rückstand mit Salzsäure. Die Arachinsäure zieht man mit 90 proc. warmem Alkohol aus und wägt sie, bezw. bestimmt ihren Schmelzpunkt (70—72° C.).

A. Gassend (Rev. intern. fals. denr. alim. **5**, 102) weist Sesamöl im Olivenöl durch die bei Behandlung mit zuckerhaltiger Salzsäure entstehende Rotfärbung und durch spektroskopische Beobachtung der letzteren nach.

Nach Weiss und Fabis (J. Pharm. Ch. [5], **25**, 374) dienen zur Prüfung des Olivenöles auf Sesamöl die Baudoin'sche Reaction (Zucker und Salzsäure), auf Colzaöl die Becchi'sche Reaction oder Brulle's Reagens (10 g Albumin mit 2 cbcm HNO^3). Reines Olivenöl behält mit Salpetersäure erhitzt seine Farbe, mit conc. Schwefelsäure geschichtet entsteht eine orange bis braune Zone. Bei Gegenwart von Leinöl reduciren die Fettsäuren Silbernitratlösung bei 90°.

Nach Deiss (Helfenberger Anal. 1890, 79; Chem. Z. **15**, Rep. 14) giebt Baumwollsamenöl enthaltendes Olivenöl mit Aether geschüttelt, dann *mit Bleiessig* und Ammoniak versetzt eine orangerote Färbung.

Nach Perkins (Analyst. **15,** 51) wird Kaliumbichromat und Schwefelsäure durch Baumwollsamenöl reducirt.

7. Getreide, Mehl, Backwaaren u. dgl.

Getreide u. Mehl. Osborne (Am. Ch. J. **13,** 327, 385) bestimmte die Proteide des Hafers; er fand darin u. a. einen dem Myosinglobulin ähnlichen Eiweissstoff.

Rubner (Arch. Hyg. **13,** 123), über die Decortication des Getreides, wobei er die von Wicke[1]) bei der Berechnung des Eiweissverlustes erhaltenen Zahlen corrigirt.

Fr. Benecke (Landw. Vers. Stat.; J. Pharm. Ch. [5], **24,** 179; Chem. CBl. **62,** II. 602) beschreibt die mikroskopische Erkennung von Roggenmehl im Weizenmehl. Er wendet zur Abscheidung der charakteristischen Elemente Nelkenöl bezw. Chloroform an. Für denselben Zweck centrifugirt W. Thörner (Chem. Z. **15,** 1201) das Mehl mit Wasser, Alkohol oder Aether, wobei man aus den Schichthöhen auf etwaige Beimengungen schliessen kann. Die Centrifuge vermag auch zur schnellen Isolirung der Hülsenteile für die mikroskopische Prüfung gute Dienste zu leisten.

M. Holz (Apoth. Z. 1892, 42) benutzt zur Feststellung des Feinheitsgrades der Mehle die Farbenreactionen der Kleienteile mit Phloroglucin und Salzsäure oder mit Carbolwasser; die Färbung wird mit derjenigen, welche Vergleichsmuster von bekannter Feinheit geben, verglichen.

Loebisch (Z. Nahrungsm. Hyg. **5,** 273) empfiehlt zur Bestimmung des Klebergehaltes des Mehles das Aleurometer. Für Brot sollen der Wassergehalt und die Acidität normirt werden.

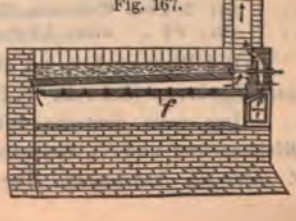
Kreusler (Z. anal. Ch. **30,** 509) giebt, um die Backfähigkeit der Mehle zu ermitteln, ein Verfahren an, welches die Bedingungen des Backprocesses im Kleinen nachahmt.

Nach Balland und Planchon (Anal. **16,** 132) ist zur Unterscheidung alten und frischen Mehles das Verhalten des Klebers, nachdem er 24 Stunden im Wasser gelegen hat, festzustellen.

Eine Mehlprobe aus dem Notstandsgebiete der Wolga, dessen Genuss zu Erkrankungen geführt hatte, bestand nach Biel (Chem. Z. **16,** Rep. 15) aus 10·08 proc. Wasser, 17·16 Proc. Sand und Asche, 32·67 Proc. Oelkuchen und Unkrautsamen, 40·09 Proc. Roggenmehl. (!)

Brod. Der von der Deutschen Continental-Gas-Gesellschaft construirte Backofen mit Gasheizung (D. P. 58931) besitzt an jeder der vorderen Ecken ein System fächerartig angeordneter Bunsenbrenner, dessen Flammen dicht unter der Zwischendecke *f* sich ausbreiten und durch einzelne je nach Bedürfnis regelbare Züge, durch welche die Zwischendecke *f* noch von oben erhitzt wird, nach dem Schornstein streichen.

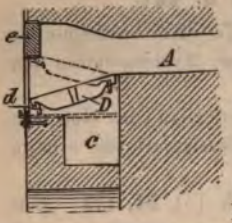
Fig. 167.



[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13,** 418.

Der Backofen von Lenski (D. P. 57940) besitzt einen niederlegbaren Rost. Während des Brandes nimmt der Rost *D* die punktirt gezeichnete Stellung ein. Das Brennmaterial wird nach Fortnahme des Chamottesteins *e* aufgegeben. Soll der Backraum *A* mit Waare besetzt werden, so wird der vordere Rostbalken *d* gesenkt und die Luftzuführung zum Aschenfall *c* geschlossen.

Fig. 168.



Zur Herstellung von Dauerbrod verpacken Ed. Schramm u. Ad. Chechong (D. P. 56215) die noch warmen Brode entweder unter Ausschluss der äussern Luft in dicht zu schliessende Kisten, wobei vor, während und nach der Verpackung die heisse sterilisirte Backofenluft durch die Kiste gesaugt wird.

Berillé (Rep. Pharm. **37**, 206; Viertelj. Fortschr. Nahrungsm. Chem. **6**, 342) prüfte das Souvant'sche Verfahren des Brodbackens, welches statt des reinen Wassers einen wässerigen Auszug von Kleie zur Bereitung des Teiges benutzt. Nach Verf. reichert dieses Verfahren das Brod um ca. 7 Proc. mit Wasser an, aber das Brod hat vor den nach gewöhnlichem Verfahren bereiteten keine Vorzüge.

Nach L. Boutroux (Z. Nahrungsm. Hyg. **5**, 213) ist die Brodgärung eine alkoholische Gärung; die Hefe verhindert die Entwickelung aller anderen Mikroorganismen, die den Teig säuern und den Kleber lösen. Husemann (Pharm. Z. **37**, 128) bringt eine Zusammenstellung der im Sauerteig gefundenen Mikroorganismen und deren Thätigkeit bei der Brodgärung.

Um Backpulver trocken zu halten, soll man nach dem D. P. 57321 der Gesellschaft Rumford Chemical Works den Chemikalien fettsaure Salze anorganischer Basen zusetzen.

Endemann (Ind. Bl. 1892, 5) erklärt sich gegen die Verwendung des Ammoniumcarbonates zu Backpulver; dasselbe bleibt mehr oder weniger am Kleber gebunden im Brode zurück.

Eine Zusammenstellung der Zusammensetzung der gebräuchlichen Backpulver giebt Donington (Z. Nahrungsm. Hyg. 1892, 79). Davis-Pulver besteht aus Ammoniumphosphat und -Carbonat; Eierpulver ist Reismehl, Weinsäure, Natriumbicarbonat und Curcuma. Eine andere Marke war gefärbte und parfümirte Mais- und Kartoffelstärke, eine dritte enthielt Traganth, Curcuma, Citronenessenz, Kartoffelstärke und ätherisches Mandelöl. Englische Backpulver enthielten:

A. 20 Proc. Weinsäure, 27 Proc. Natriumbicarbonat, 53 Proc. Reismehl.
B. 9·4 „ Alaun, 5·2 Proc. Kaliumsulfat, 4·4 Proc. $NaHCO^3$, 81 Proc. Reismehl.

Der Wassergehalt gut ausgebackener Brode im frischen Zustande soll nach Schäffer (Schweiz. W. Pharm. **30**, 130) 40 Proc. nicht übersteigen.

Das neue deutsche Soldatenbrod, aus $^2/_3$ Roggenmehl mit 15 Proc. Kleienauszug und $^1/_3$ Weizenmehl mit 8 Proc. Kleienauszug enthielt nach M. Holz (Z. Nahrungsm. Hyg. 1892, 34):

Wasser	36·71 Proc.	Sonstige N-freie Stoffe . .	52·95 Proc.
Protein	8·20 „	Holzfaser	0·79 „
Fett	0·45 „	Asche	1·11 „

Nach Th. Waage (Pharm. Centr. **32,** 685) kann als Ersatzmittel für Getreidebrod ein zur Hälfte aus Mais und Roggen gebackenes dienen; die Verwendung von Eicheln, Rosskastanien, Lupinen ist nicht empfehlenswert.

G. Posetto (Z. Nahrungsm. Hyg. **5,** 103) giebt den Gang für Nachweis von Farbstoffen in den Teigwaaren an. (Martiusgelb, Victoriagelb, Säuregelb G und R, Aurantia, Tropaeoline, Naphtolgelb S, Azoflavin und Chrysoidin).

Eichelbrod, aus den von Schalen befreiten und getrockneten Eicheln hergestellt und mit $1^1/_2$ Weizen- und Roggenmehl unter Zusatz von Sauerteig, welcher den Gerbstoff mit zerstören soll, verbacken, soll nach Soltsien (Z. angew. Ch. 1891, 708) nahr- und schmackhaft sein.

Leguminosen u. dgl. Kühnemann und Winter (D. P. 60431) bringen auf der Oberfläche geschälter Erbsen u. dgl. eine schützende Mehlkruste dadurch hervor, dass die Hülsenfrüchte durch ein kaltes Wasserbad, welchem reines Mehl der betreffenden Frucht zugesetzt ist, rasch hindurchgeführt werden, wobei das im Wasser befindliche Mehl in dünner Schicht auf der Oberfläche der Körner haften bleibt. Hierauf werden die so gebadeten Erbsen so lange auf eine Darre zum Trocknen gebracht, bis die durch die dünne Mehlschicht sich bildende Kruste vollständig erhärtet ist.

L. F. Nilson (Chem. CBl. **63,** I. 396) ermittelte die chemische Zusammensetzung von 38 verschiedenen Leguminosenarten bezüglich ihrer stickstoffhaltigen Bestandteile.

E. Schulze, Steiger und Maxwell (Landw. Vers. Stat. **39,** 269) fanden den Proc.-Gehalt der Samentrockensubstanz von unentschälter Wicke I, Erbse II und Bohne III an organischen und mineralischen Bestandteilen wie folgt:

	I	II	III		I	II	III
Eiweisssubstanz	25·46	21·50	22·81	Rohrzucker, Galaktan . . .	4·85	6·22	4·23
Nuclein, Plastin	2·33	1·14	1·91	Stärke	36·30	40·49	42·66
Lecithin . . .	1·22	1·21	0·81	Rohfaser . . .	4·89	6·03	7·15
Cholesterin . .	0·06	0.06	0·04	Paragalaktan, unbest. Stoffe . .	21·60	17·29	15·33
Glyceride u. Fettsäuren . . .	0·91	1·87	1·26	Asche	2·90	3·46	2·92
Lösl. org. Säuren	0·50	0·73	0·88				

In analoger Weise wurden die organischen Substanzen der gelben Lupine ermittelt. Der ganze Samen I und die Schalen II enthielten

	I	II		I	II
Eiweissstoffe	36·79	0·99	β-Galaktan	7·63	1·42
Nuclein und Plastin . .	0·67	0·23	Paragalaktan	11·73	4·66
Alkaloide	1·08	—	Rohfaser	18·21	14·13
Lecithin	1·58	—	Organ. Säuren (Citronensäure)	1·59	—
Cholesterin	0·13	—	Asche	3·64	0·45
Glyceride, freie Fettsäuren	4·61	—	Unbestimmbare Substanzen	12·13	3·93
Andere in Aether lösliche Stoffe (Lupeol etc.) . .	0·21	0·21			

Schiesslich wurden noch die Kohlehydrate der Sojabohne untersucht.

Das Brod aus *Soja hispida* übertrifft nach Menudier u. Joulie (Z. Nahrungsm. Hyg. **5**, 213) das Weizenbrod um das doppelte an stickstoffhaltigen Nährstoffen; es eignet sich als Nahrungsmittel für Diabetiker.

Mais. Nach Wiley (Milchz. **21**, 121) besitzt der Mais folgende Zusammensetzung (im Mittel):

Wasser	Asche	Fett	Kohlehydrate	Rohfaser	Albuminoide
10·4 Proc.	1·52	5·20	70·69	2·08	7—14·65 Mittel 10·46 Proc.

Asche: 39·65 Proc. P^2O^5, 26·63 Proc. K^2CO^3, 1·50 Proc. CaO.

Der Nährwert des Mais ist gleich demjenigen anderer Getreidearten.

R. H. Chittenden und Osborne (Am. Ch. J. **13**, 552; **14**, 20) bestimmten die Proteine des Maiskornes (3 Globuline, mehrere Albumine, eine Proteose und ein in Alkohol löslicher proteinartiger Körper, Maisfibrin oder Zeïn).

Ueber die Nutzbarmachung von Lupinen, Rosskastanien und Eicheln zur menschlichen Nahrung berichtet O. Soltzien (Pharm. Centr. **32**, 571). Lupinen werden mit Salmiakgeist ausgezogen und der Rückstand als Mehl mit Roggenmehl zu Brod verarbeitet. Aehnlich verarbeitet man mit Ammoniak entgiftete Rosskastanien und Eicheln. Letztere werden schon durch Gärungspilze entbittert, ein Vorgang, der mit der Brodbereitung verbunden werden kann.

Futtermittel. Nach C. Weigelt (D. P. 56982) werden zur Herstellung von Kraftfutter kohlehydrathaltige Abfälle bezw. Fabrikate wie Rübenschnitzel, Pulpe, Biertreber, Trester u. s. w. mit Proteinstoffen bezw. auch Fett in Gestalt von Fischfleisch oder Fischabfällen angereichert. Das Kohlehydratmaterial wird mit dem Fischmaterial gemischt und getrocknet; um den hierbei auftretenden, die Verwendung des Productes beeinträchtigenden Fisch- bezw. Thrangeruch zu beseitigen, wird dem zerkleinerten Fischmaterial vor dem Trocknen $^1/_4$ bis 1 Proc. Aetzkalk oder Aetznatron zugesetzt.

Nach Alex. Müller (Milchz. **20**, 827) bewährten sich die Heringskuchen[1]) zur Fütterung von Kühen behufs Milcherzeugung sehr gut.

Winsberg (CBl. Agric. Ch. **20**, 736), Fütterungsversuche mit Fischkuchen auf Almarpsin, Schweden.

Victoriamaiskraftmehl von der Firma Katz in Cassel wird nach der Milch. Z. **21**, 277 aus den Abfällen bei der Maizena- und Mondaminfabrikation gewonnen und enthält 11·25 Proc. Protein, 8·86 Proc. Rohfett, 67·40 Proc. Kohlehydrate.

K. Müller (Milchz. **20**, 395) berichtet über das Verfahren von Büttner-Meyer, das Trocknen von Rübenschnitzeln betreffend.

Die Zusammensetzung gefrorener und nicht gefrorener Diffusionsschnitzel stellte Stutzer (D. landw. Pr. 1891, No. 95) fest.

P. Baessler (CBl. Agric. Ch. **20**, 311) fand Süssfutter aus Buchweizen folgendermassen zusammengesetzt.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 420.

	I	II	III	IV
Wasser	73·57	—	68·15	—
Trockensubstanz	26·43	—	31·85	—
Hierin Asche	2·37	8·97	2·34	7·35
Rohfett	0·70	2·65	0·72	2·26
Rohprotein	1·84	6·96	1·87	5·87
Rohfaser	6·20	23·46	7·93	24·90
N-freie Extractstoffe	15·32	57·96	18·99	59·62
Gesamt-N	0·294	1·112	0·299	0·939
N in Form von Eiweiss	0·238	0·901	0·255	0·706
N „ „ „ Nichteiweiss	0·056	0·211	0·074	0·233

[I Buchweizen frisch gemäht, II Trockensubstanz, III frische, dem Feime entnommene Substanz, IV Trockensubstanz der letzteren.] Durch die Ensilage gehen also Nährstoffe verloren.

Nach dem Patente von Grillo und Schröder[1]) mittelst condensirter schwefliger Säure entfettetes Palmkernmehl wurde von Stutzer (CBl. Agric. Ch. **20**, 750) analysirt:

	Fett	Protein	Rohfaser	N-freie Stoffe	Wasser	Asche
Stärker extrah. Mehl	4·95	16·81	34·74	33·45	8·29	3·76
Schwächer „ „	8·35	17·06	26·20	35·23	8·74	4·42

SO^2 oder H^2SO^4 waren nicht vorhanden.

Knollen von Stachys tuberifera bestanden nach Strohmer und Stift (Chem. CBl. **63**, I, 398) im frischen Zustande aus:

Wasser	78·05 Proc.	And. N-Verbind.	3·74 Proc.	Rohfaser	0·73 Proc.
Eiweiss	1·17 „	Fett	0·73 „	Stachyose	13·92 „
		Extractivstoffe	1·60 „	Asche	1·20 „

Beim Dämpfen der Lupinen konnte S. Gabriel (Journ. Landw. **49**, 65) keine Nährwertverminderung feststellen. Beim Entbittern findet eine solche nur nach dem Verfahren von Seeling u. Simpson in nennenswerter Weise statt.

Soldaini (Chem. CBl. **63**, II, 442) hat aus den Lupinen zwei Alkaloide isolirt und beschrieben.

O. Kellner, Kozai und Mori (Landw. Vers. Stat. **39**, 105) stellten die Veränderungen der Futtermittel beim Einsäuern in Mieten fest. Es dienten hierzu Imperata arundinacea, italienisches Raigras, Buchweizen, Maulbeerblätter und die Blätter einer Turnipsart. Die Eiweisskörper werden durch die Säuerung verdaulicher gemacht.

N. Passerini (Chem. CBl. **62**, II, 950) fand in der Kichererbse (Proc. der Trockensubstanz):

	N-haltige Substanz	Fett	Cellulose	Kohlehydrate	Asche
I Samen	29·41	5·81	3·84	57·81	3·13
II Stengel	6·35	1·83	34·96	49·05	7·81
III Blätter	14·21	4·11	13·92	58·92	8·83

Die Asche enthält:

	K^2O	Na^2O	CaO	MgO	Fe^2O^3	P^2O^5	SO^3	Chlor
I	24·60	1·28	4·45	19·98	2·42	39·56	3·38	2·85
II	43·38	0·45	23·55	4·37	2·13	5·29	5·79	3·78
III	29·58	0·86	40·63	3·33	3·01	5·96	4·43	1·85

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **12**, 324; **13**, 350.

Der weisse Senf, der als Futterpflanze von Martelli (Chem. CBl. **62**, II, 47) empfohlen wird,[1]) enthält im natürlichen Zustande:

Wasser	Proteinsubst.	Asche	Aetherextr.	Rohfaser	N-freie Subst.
74.65 Proc.	3·293	12·14	3·61	18·23	40·60

Ueber die Ergebnisse der Reisigfütterung[2]) berichtet Salisch (Mlichz. **20**, 782). Folgende Zusammensetzung zeigt, dass Reisig wol geeignet ist Stroh zu ersetzen, aber zum Ersatz von Heu nicht reich genug an Protein ist:

	Reisig	Roggenstroh	Haferstroh	Weizenheu	Waldheu	Ginster (Ulex)
Trockensubstanz	72·83	85·7	85·7	85·7	85·7	48·5
Protein	4·68	3·0	4·0	9·5	6·64	4·5
N-freie Extractstoffe . .	35·53	33·3	35·6	40·3	41·81	9·0
Fett	2·10	1·3	2·0	2·5	1·43	2·0
Rohfaser	28·49	44·0	39·7	27·1	29·7	29·0

8. Honig. Fruchtsäfte. Conditorwaren.

Honig. Als Zuckerhonig wird von Gebr. Langelütze in Kölln (Sachsen) ein Kunsthonig in den Handel gebracht, der nach Dieterich (Pharm. Centr. **32**, 325) durch Inversion von Rohrzucker hergestellt ist, ein spec. Gew. 1·114 besitzt, Polarisation — 9·3°, Säurezahl 4·2. Weigle (10. Vers. Bayer. Vertr. angew. Chem. 1891, 38) fand in einem solchen Zuckerhonig 16·6 Proc. Wasser, 83 Proc. Zucker, darunter 51 Proc. Dextrose. Dextrine waren nicht vorhanden.

Der Dattelhonig, von unangenehmem Geruch und Geschmack, braunschwarzer Farbe, ist nach Gaab (Chem. Z. **15**, 118) linksdrehend, enthält geringe Mengen Dextrin, 1·53 Proc. Chlornatrium und 0·18 Proc. Schwefelsäure. Es scheint der ausgelaufene Saft der Datteln zu sein.

Mansfeld (Z. allg. Oesterr. Apoth. Ver. **29**, 339) empfiehlt, Honig 1) auf Mehl und mineralische Beimengungen zu untersuchen, 2) die Polarisation festzustellen, 3) Invertzuckerbestimmung vorzunehmen, 4) eine getrennte Bestimmung von Lävulose und Dextrose, 5) Wasserbestimmung 6) Prüfung auf Stärkezucker-Zusatz; 7) die Dialyse ist für die Untersuchung des Honigs nicht anwendbar.

Plugge (Arch. Pharm. **229**, 554) fand, dass Honig von *Rhododendron ponticum* durch seinen Gehalt an Andronedotoxin sehr giftig wirkt.

Künstlicher Honig in Waben aus Paraffinwachs wird als „amerikanischer Bienenhonig" in Europa eingeführt (Drog. Ztg. **17**, 710). — Stiegel (D. P. 57655) stellt Kunstwaben durch Aneinanderreihen von passend gebogenen, in flüssiges Wachs getauchten Streifen her.

Fruchtsäfte. Die Zusammensetzung der Kirschen, sowie des Kirschsaftes und Johannisbeersaftes ermittelte W. Klein (Z. anal. Ch. **30**, 401).

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 421. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **13**. 420.

	Trocken-substanz	Gesamtsäure als Aepfels. Proc.	Invert-zucker	Asche	Polarisat. nach Wild	Spec. Gew.
Reife Kirschen	18·77 Proc.	0.46	10·26	0·74	—	—
Kirschsaft I .	17·23 „	0·69	12·5	0·55	4·166 Proc.	1·051
„ II .	17·92 „	0·43	13·23	0·64	4·30 „	1·0525
Johannisbeersaft	14·46 „	2·35	5·24	0·56	2·06 „	1·0425

Der in Sicilien gepresste Citronensaft hat nach Vulpius (Pharm. Centr. **32,** 264) das spec. Gewicht 1·24 und enthält 32—35 Proc. Citronensäure. Ein anderer in Sicilien und Westindien bereiteter Saft war trübe, spec. Gew. 1·030—1·035, Citronensäuregehalt 6·75—7·25 Proc. Ein deutscher Saft von angenehmem Geruch, spec. Gew. 1·040—1·045 besass 9·5—9·75 Proc. Citronensäure.

Nach Samelson (Z. angew. Ch. 1891, 598) sind Obstkraut, Obstgelée, Obstmarmelade, Fruchtsäfte u. dgl. zu beanstanden, wenn sie die unvergohrenen Stoffe des Stärkesyrups enthalten.

Conditorwaaren. Süsse Mandeln enthalten 51·70—59·87 Proc. Fett (54·42—63·48 Proc. der Trockensubstanz), 53·84—59·59 Proc. Alkoholextract (57—62·6 Proc. der Trockensubstanz) und 4·47—5·92 Proc. Wasser. Traubenzucker fand sich nur in Spuren. Die Wertbestimmung des Marzipans gründet sich auf den Fettgehalt der dabei angewendeten süssen Mandeln.

Strohmer (Viertelj. Fortschr. Nahrm. Ch. **4,** 558) referirt über Zucker- und Conditoreiwaaren-Untersuchung.

9. Spirituosen.

James Bell (Anal. **16,** 171) bestimmt die freien Säuren in Spirituosen durch Destillation und Neutralisiren des Destillates mit Barytwasser (Indicator: Phenolphtalein); man verdampft zur Trockne, bestimmt das Gewicht der Bariumsalze, zersetzt mit H^2SO^4 und berechnet aus dem Bariumsulfat und dem Gewichte der Bariumsalze der organischen Säuren das Moleculargewicht der letzteren. 2. Die zusammengesetzten Ester werden mit Barythydrat überdestillirt, die Destillate mit Baryt verseift und das Barium zurücktitrirt. 3. Die Bestimmung der höheren Alkohole geschieht nach Röse-Herzfeld-Windisch.

K. Windisch (Arb. Kais. Ges. **8,** 140), die Zusammensetzung der Branntweine: 1) qualitative und quantitative Methoden der Untersuchung auf Aldehyde, Säuren, Ester, Basen, höhere Alkohole und 2) Zusammensetzung aller Arten von Branntweinen. 3) Constitution der Gährungsalkohole. — Kartoffelfuselöl enthielt bei einem spec. Gew. von 0·8326 bei 15·5° C. im kg:

Wasser	116·1 g	Normalpropylalkohol	58·7 g
Alkohol	27·6 g	Isobutylalkohol	208·5 g
Amylalkohol	588·8 g	Freie Fettsäuren	0·09 g
Furfurol } Basen }	0·04 g	Fettsäureester	0·7 g

Kornfuselöl, spec. Gew. 0·8331 enthielt in 1 kg:

Wasser	101·5 g	Freie Fettsäuren	1·37 g
Alkohol	40·2 g	Fettsäureester	2·62 g
Normalpropylalkohol	3·7 g	Terpen	0·28 g
Isobutylalkohol	135·3 g	Terpenhydrat	0·41 g
Amylalkohol	685·3 g	Furfurol, Basen } Heptylalkohol }	0·18 g
Hexylalkohol	1·14 g		

Die Menge der freien Säuren in beiden Fuselölen ist ebenfalls angegeben.

Ueber die Zusammensetzung der Alkohole und Branntweine (Bul. soc. ch. (3) **5**, 750), sowie über eine allgemeine Methode der Analyse derselben (Aether, Aldehyde, Furfurol, Säuren, Ester) berichtet Mohler (Rev. intern. denr. fals. alim. **5**, 116. 139, 152).

F. A. Müller (Bull. soc. Ch. (3) **6**, 796) fand in einem aus schlechtem Weine hergestellten Branntwein einen Aldehyd von der Zusammensetzung C^4H^6O, der im Geruch dem α-Crotonaldehyd glich.

Allen (J. Chem. soc. **10**, 519), ergänzende Bemerkungen über die Chemie des Whisky's. Bei der Bestimmung der Ester durch Verseifen werden auch Aldehyde (Furfurol) zersetzt und verbrauchen einen Teil des Alkalis. Permanganat zur Bestimmung des Amylalkohols giebt wegen des Chlorgehaltes häufig Fehler. Die reinigende Wirkung der Eichenfässer auf Whisky beruht auf Absorption von Fuselöl durch das Holz; letzteres übt ausserdem eine oxydirende Wirkung auf den Aldehyd und eine ätherificirende auf Essigsäure und Alkohol aus.

Nach A. Scala (Gaz. chim. **21**, 396) unterscheiden sich künstlicher und natürlicher Rum: 1) durch die Menge der Aether, des Alkohols manchmal des Extractes und der Asche, 2) durch die Reaction der Schwefelsäure auf das wässerige Destillat (Rotfärbung), 3) durch den Geruch des letzteren.

Niederstadt (Z. Nahrungsm. Hyg. **6**, 161) fand in einem rumänischen Cognac mit 57 Gew. Proc. Alkohol 0·79 Proc. Fuselöl.

Nach Langfurth (Chem. Z. **15**, 463) nimmt der Alkoholgehalt des Cognacs beim Lagern immerfort ab. Zur Erkennung von Kunstgemischen leistet das Verfahren von X. Roques gute Dienste. Die Beurteilung der analytischen Ergebnisse ist schwer.

P. Carles (C. r. **112**, 811), beim Eindampfen von Feigenwein krystallisirt Mannit aus (6—8 g pro Liter); vgl. S. 253.

Vogel (Z. angew. Ch. 1891, 641) berichtet über Gewinnung und Beschaffenheit des Feigenweines. Eine Probe enthielt bei einem spec. Gew von 1·0230

Alkohol	4.05 Gew.-Proc.
Säure	0·52 Proc. (als H^2SO^4)

nach 14tägigem Gären bei spec. Gew. 1·020

Alkohol	4·20 Gew.-Proc.	Extract	6·92 Gew.-Proc.
Säure	0·50 „	Phosphorsäure	0·05 „
Asche	0·59 „	Mannit wurde nicht beobachtet.	

Orangensaft hat nach Mestre (J. Pharm. Chim. [5], **24**, 290) folgende Zusammensetzung (in 100 g)

Spec. Gew.	1·070 g	Reducirender Zucker .	5·43 g
Freie Citronen- und Aepfelsäure	1·93 g	Nicht reducir. „ .	5·39 g
Kaliumcitronat	1·39 g	Salze	0·057 g
Calcium „	0·25 g	Wasser	85·041 g
Mannit, Gummi, Pectin . . .	0·50 g	Gesamtacidität . . .	0·776 g als H^2SO^4
		Drehung	+ 20°.

Der daraus hergestellte Orangenwein enthielt:

Spec. Gew.	0·996	Gesamtacidität als H^2SO^4 .	7·91
Alkohol	48·49 Proc.	Weinsäure	fehlt
Glycerin	3·45 „	Drehung	− 2·20°
Extract	38·05 „	Alkalinität der Asche . . .	4·95 K^2CO^3
Reducirender Zucker . . .	2·43 „	Tannin.	fehlt
Asche	5.15 „		
Sulfate als K^2SO^4 . . .	0·075 „		

Wachholderbeerbranntwein enthielt nach Ritthausen (Viertelj. Schr. Fortschr. Nahrungsm. Ch. **6**, 70) bei einem spec. Gew. von 0·9430 eine Gesamtacidität als Essigsäure von 0·058 Proc., Abdampfrückstand 0·0272 Proc., Asche 0·0169; Alkoholgehalt 45·41 Vol.-Proc. — Franz teilt die Analysen von Wachholderbeeren mit (Z. Nahrungsm. Hyg. **6**, 73).

F. Sauer (D. P. 58161) unterwirft zur Bereitung von Malzwein Malzwürze bei etwa 50° einer Milchsäuregärung, unter allmäligem Zusatz von einem Gemisch von Rohr-, Trauben- und Fruchtzucker. Darauf wird die Flüssigkeit bei Temperaturen oberhalb 50° unter gleichzeitiger Berührung mit Luft oder Wasserstoffsuperoxyd gelagert.

Ueber den Nährwert und die Ausscheidung des Alkohols hat Fr. Strassmann (Arch. Physiol. **49**, 315) Versuche veröffentlicht.

10. Essig.

Nach Payen's Verfahren soll man zum Nachweis freier Mineralsäure im Essig 100 cbcm desselben mit 5 cg Stärke 20—30 Minuten kochen; wird die Flüssigkeit dann noch durch Jod gebläut, so sind keine Mineralsäuren vorhanden. Nach Carles (J. Pharm. Chim. **23**, 444) giebt aber das Verfahren selbst dann noch Blaufärbung durch Jod, wenn dem Essig 4—5 g Schwefelsäure zugesetzt waren.

Sobotka (Chem. Z. **15**, 1355) stellt Essig aus einem Gemenge von Malzextract mit feingemahlenem Roggen oder anderem Getreide her. Die daraus erhaltene Würze wird vergoren und der Alkohol auf Essig verarbeitet. (Ver. St. Pat. 458, 985.)

11. Thee.

A. Domergue u. Cl. Nicolas (J. Pharm. Chim. [5] **25**, 302) bestimmen bei der Untersuchung von Thee und Kaffee: 1) Feuchtigkeit, 2) Asche, 3) lösliche Bestandteile der Asche, 4) Thein, 5) wässeriges Extract, 6) „schwefelsaure Asche" und 7) Mangan in letzterer. Der Theïngehalt wird in 5 g des Thees ermittelt, der grob gepulvert mit 50 bis 60 cbcm Wasser ausgekocht wird. Die Lösung versetzt man mit Quecksilberacetat, filtrirt,

dampft das Filtrat ein, setzt Magnesia und Glaspulver oder Sand zu, trocknet und zieht das Theïn mit Chloroform aus. Die Analysen der Verfasser ergaben folgende Resultate:

	Preis fr. pro kg	Wasser Proc.	Asche Proc.	Asche löslich	Asche Farbe	wässrige Extracte	Thein	Schwefelsaure Asche
Assam	8·85	8·76	5·65	4·06	grün	53·85	4·39	—
Pekoblüten I	8·50	9·14	5·20	3·92	grünlich	48·18	4·25	6·45
„ II	7·90	10·70	5·46	3·60	graugrün	43·60	3·78	7·05
Congo Maning	7·60	9·06	6·14	3·60	grünlichweiss	45·25	3·20	7·75
Peko Congo I	6·60	10·68	6·34	3·80	grünlich	55·73	2·74	7·75
Peko Orange I	6·60	10·80	5·78	3·66	malachitgrün	49·03	3·49	7·65
Souchong extra I	6·10	9·86	5·40	3·40	„	35·10	2·56	6·85
Peko Congo II	6·00	9·00	5·76	3·66	graugrün	40·60	3·00	7·35
Souchong extra II	5·80	10·60	5·40	3·20	malachitgrün	37·55	2·27	7·20
Congo extra II	5.50	9·22	5·70	3·30	grünlichweiss	38·75	2·75	8·25
Souchong Java	5·50	9·74	6·16	3·66	graugrün	39·50	3·00	8·35
Souchong extra III	5·40	11·74	5·80	3·20	„	31·30	2·73	7·40
„ superior	5·10	11·00	5·70	3·04	malachitgrün	29·55	2·72	7·56
Peko Orange II	4·85	8·60	5·26	3·00	graugrün	42·55	2·33	7·15
Souchong superfein	4·60	8·96	5·56	2·86	„	31·00	2·68	7·85
„ ff.	4·50	9·20	5·66	3·11	„	31·40	2·35	8·55
„ fein	4·35	8·96	6·18	2·06	rötlichgrau	29·35	1·20	9·15
Congo extra II	4·30	9·30	6·28	1·96	grauschwarz	33·10	1·60	9·10
Congo fein	4·00	9·34	5·88	1·86	„	33·35	0·9	7·90

Der Mangangehalt schwankt zwischen 0·022 bis 0·065 Proc.; der Theïngehalt darf nicht unter 2 Proc. herabgehen.

P. Dvorkovitch (Ber. **24,** 1945) legt ausser auf den Theingehalt Wert auf den Tannin- und Proteingehalt, deren Bestimmung beschrieben wird. Je höher das Verhältnis des Theins zum Tannin und den Gärungsproducten, desto wertvoller ist der Thee.

Die saponinhaltigen Bestandteile der Samen von *Thea assamica* hat Boorsma (Apoth. Ztg. **6,** 366) isolirt.

Jos. F. Geisler (Am. Ch. J. **13,** 237) fand in einem Peccothee:

	Thee	Theeaufguss (1:100 Wasser)	
Wasser	6·20 Proc.	—	
Lösliche Asche	3·77 „	3·44 Proc.	der angewandten Substanz
Unlösliche Asche	1·53 „		
Gerbstoff	22·79 „	17·19 „	
Extractivstoffe	43·40 „	33·25 „	
Thein	2·54 „	2·44 „	

Kornauth (Z. Nahrungsm. Hyg. **5,** 304) hält bei der Theeuntersuchung für nötig: 1) Wasserbestimmung (normal 10 Proc.), 2) wasserlösliche Stoffe (normal 30 Proc.), 3) Thein nach Hilger (0·4 bis 4·5 Proc., gewöhnlich 1·3 bis 3·1 Proc.), schlechtere Sorten enthalten davon mehr, wie bessere; 4) Gerbstoff nach Hammer oder der Wiener Methode (im Mittel 7·5 Proc.), 5) Asche (normal 60 Proc., davon 2 Proc. in Wasser löslich).

Ed. Hanausek (Z. Nahrungsm. Hyg. **6,** 100) ergänzt die von Tschomirow[1]) angegebenen mikroskopischen Unterscheidungsmerkmale für normalen,

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13,** 430.

erschöpften und gebrauchten Thee, sowie für die Verfälschungsmittel desselben. Die Prüfung mit Eisen- bezw. Kupferacetat (mikrochemische Tanninprobe) ist nicht zuverlässig.

Th. Waage (Pharm. Centr. **32**, 403) bespricht die Zubereitung von Pressthee (Ziegel- oder Backsteinthee), wozu die zerbrochenen Blätter und Absiebsel der Theefabrikation dienen. 1887er schwarzer Ziegelthee enthielt 1·502—1·596 Proc. Thein, grüner 2·13 Proc.; 1887er Tafelthee 1·719 Proc., grüner 1·156 Proc. Thein; 1891er 2·247 Proc., grüner 1·69 Proc. davon.

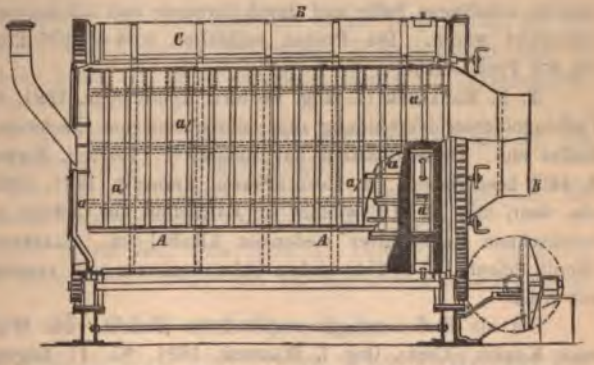
Theebruch war nach Seifert (Z. Nahrungsm. Hyg. **6**, 100) mit Holzkohle und Mineralstoffen verfälscht (Aschengehalt 9 Proc.).

Ueber Theeverfälschungen in Russland berichtet die Schweiz. W. Pharm. 1892, 142. Die Mitteilung betrifft die Production des „Kaporischen Thees" aus *Epilobium*, *Spiraea ulmaria* und *Sorbus aucuparia*.

12. Kaffee.

Die Kaffeetrockenvorrichtung von Arens (D. P. 60696) besteht aus einer Innentrommel *A* mit Schlitzen *a* und einer durchlässigen äusseren Trommel *B*. Der Raum zwichen beiden Trommeln wird durch Scheidewände *C* in eine Anzahl von Längskammern zu dem Zweck geteilt, das Trockengut in einer der Zahl der bewegten Schlitze entsprechenden Zahl von getrennten Schichten

Fig. 169.



durch die in die Innentrommel eingeleitete heisse Luft fallen zu lassen und gleichzeitig durch Anhäufung von Gut in den Kammern den Austritt von unausgenutzter heisser Luft möglichst zu beschränken. Das in die innere Trommel eingeführte Gut wird durch die Drehung der Trommeln nach oben gefördert und fällt regenartig aus den oberen Kammern *C* durch die Schlitze *a* in die innere Trommel *A* und durch diese bezw. die eingeleitete heisse Luft hindurch in die unten stehenden Kammern *C* u. s. f. Zur langsamen Weiterbewegung des Gutes wird die Trommel entweder unter schwacher Neigung angeordnet oder mit einer geeigneten Transportvorrichtung versehen, welche am einfachsten in schraubengangförmiger Anordnung der Wände *D* besteht.

Der Apparat von C. A. Kramer (D. P. 59630) zum Ueberziehen der

gebrannten Kaffeebohnen mit einer Zuckerschicht besteht aus einer Pumpe. Vorn am Cylinder ist ein Probenehmer und Ausspritzrohr angebracht. Nachdem der Kaffee fertig gebrannt ist, saugt man die Zuckerlösung in den Cylinder, steckt das Ausspritzrohr in das Probezieherloch der Trommelachse des Rösters und drückt die Zuckerlösung mit dem Kolben in die Trommel, welche in Rotation bleiben kann.

A. Stutzer (Z. angew. Ch. 1891, 600) hält den neuen Centrifugal-Röstapparat von Salomon (D. P. 57210) für sehr zweckentsprechend. Die Zugabe von Zucker gegen Ende des Kaffeeröstens veranlasst eine Verlängerung des Processes und eine Verschlechterung des Aromas. Die bisher üblichen Apparate und Verfahren des Kaffeeröstens sind nicht rationell; dieselben rösten 50 kg Kaffee in $1^1/_2$ Stunden, während der Salomon'sche Apparat diese Menge in $8^1/_2$ Minuten fertig röstet. In letzterem gebrannter Kaffee liefert eine hohe Extractausbeute.

Jeserich (Ind. Bl. **28**, 189) verlangt, dass, da das Glasiren des Kaffees keinen Nutzen bringt, solcher Kaffee billiger verkauft werde.

Domergue (J. Pharm. Chim. [5] **25**, 743) analysirte concentrirte Kaffeeextracte, die durch Vermischen des mittelst Destillation von geröstetem Kaffee mit Wasser erhaltenen Oeles mit dem durch Pressen des Destillationsrückstandes erhaltenen Safte und durch Caramel- und Alkoholzusatz gefärbt resp. conservirt waren. Die Proben enthielten 0·04—0·106 Proc. Coffein, 0·61 bis 4·3 Proc. Asche.

T. F. Hanausek (Z. allg. Oesterr. Apoth. Ver. 1891, 606) benutzt die Caffeingoldchloridverbindung zum mikrochemischen Nachweis von Coffein im Kaffee etc. Diese Reaction hat Molisch[1]) (Viertelj. Fortschr. Nahrm. Ch. **4**, 443) beschrieben. H. Paul (Pharm. Transact. 1891, 1083; Rev. intern. als. denr. alim. **4**, 210) wendet zur Extraction des Coffeins aus mit Magnesia vermischtem Kaffeepulver siedenden Alkohol an. Cazeneuve und Biétrix (Monit. Scient. [4] **6**, 251) ziehen Chloroform vor und vermischen den Kaffee mit Kalk.

Die als Kaffeesurrogat verwendeten Früchte der Wachspalme haben nach Koenig (Centr. Org. f. Waarenk. 1891, No. 1) folgende Zusammensetzung:

	roh	geröstet		roh	geröstet
Wasser	9·37 Proc.	3·76 Proc.	Sonstige N-freie Extractstoffe	23·01 Proc.	27·79 Proc.
Rohprotein	6·54 „	6·99 „	Holzfaser	44·36 „	38·45 „
Reinprotein	5·82 „	6·14 „	Asche	2·06 „	2·24 „
Fett	10·57 „	14·06 „	mit Kali	0·63 „	0·69 „
Zucker u. Dextrin	1·67 „	1·25 „	„ Kalk	0·42 „	0·45 „
Stärke	2·47 „	5·46 „	„ Phosphorsäure	0·41 „	0·43 „
			Wasserlösl. Stoffe	12·07 „	13·50 „

Trillich (Z. angew. Ch. 1891, 540), Ueber Malzkaffee u. Kaffeesurrogate: 1) Kathreiner'scher Malzkaffee enthielt 30—50 Proc. Extract, 2) Farbmalze mit 65 Proc. Extract, 3) Fabrikate aus anderen Rohmaterialien

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 431.

als Gerstenmalz mit 74—78 Proc. Extract. Die meisten Malzkaffeesorten sind mit Glasur gemacht; ihr Maltosegehalt beträgt zwischen 4—12·32 Proc., ihr Säuregehalt, auf Essigsäure berechnet, 0·954—1·56 Proc. Verwerfliche Kaffeesurrogate sind folgende:

„Kaffee in Büchsen": 8·99 Proc. Wasser, 9 Proc. Extract, 2·18 Proc. Asche, ein mit echtem Kaffee gemischter Kaffeesatz.

Kolakaffee: 6·82 Proc. H^2O, 53·94 Proc. Extract, 3·90 Proc. Asche, 0·47 Proc. Sand, 17·64 Proc. Zucker, 0·22—0·29 Proc. Coffein: ein Gemisch von Cichorien, Weizen, Leguminosen und wenig Kolapulver.

Orientalischer Dattelkaffee aus Weizen, Cichorie, Rüben, Feigenkaffee und echtem Kaffee, mit 13·15 Proc. Wasser, 60·83 Proc. Extract, 4·96 Proc. Asche, 0·86 Proc. Sand.

Homöopathischer Gesundheitskaffee, Gemisch von Cichorien, Weizen und Cacaoschalen.

Bavariakaffee aus Rüben, Feigen, Roggen und Lupinen.

Hygienischer Nährkaffee u. Kneipp'scher Gesundheitskaffee aus Cerealien und Eichelkaffee.

Die von Kornauth[1]) angegebene Grenze für den Wassergehalt (12 Proc.) acceptirt Verfasser nicht.

C. Thiel (Z. angew. Ch. 1891, 644) hält es für zweckmässig, bei der Prüfung von Frucht-(Malz-)kaffee zu bestimmen: 1) dextrinartige oder in Zucker überführbare Stoffe, 2) fertig gebildeten Zucker, 3) Eiweissstoffe, 4) Mineralstoffe, 5) Fettgehalt.

C. Kornauth (Z. angew. Ch. 1891, 645) stellt Normen auf für die Beurteilung und Untersuchung der Kaffeesurrogate.

Moscheles und Stelzner (Chem. Z. **16**, 281) geben Analysen der Kaffeesurrogate sowie empfehlenswerte Untersuchungsmethoden an.

In Lille (Rev. intern. fals. denr. alim. 4, 185) werden künstliche Kaffeebohnen aus altem Mehl, Cichorie und aus Eisenvitriol als Färbemittel hergestellt.

13. Cacao und Chocolade.

Tobias und Fischer (D. P. 58437) lösen behufs Entfettung den Cacao und seine Präparate in Wasser oder in anderen Flüssigkeiten, setzen 1—5 Proc. des mutmasslichen Cacaobuttergehaltes an Kochsalz zu und erhitzen. Die mit Kochsalz versetzte Cacaolösung wird hierauf abgekühlt und im abgekühlten Zustande auf ein feines Sieb gegeben, auf welchem die unter dem Einfluss des Kochsalzes gewonnene Cacaobutter zurückbleibt.

Stutzer (Z. angew. Ch. 1891, 368) weist nach, dass die bisherigen Röstverfahren des Cacaos mangelhafte sind und das Aroma desselben benachteiligen. Die Uebelstände fallen bei Benutzung des Salomon'schen Centrifugal-Verfahrens fort. Dasselbe macht das sog. Aufschliessen mit Soda, Potasche und Ammoniak, wie auch das Parfümiren überflüssig. Der Wert des Cacaos hängt wesentlich von der Erhaltung des natürlichen Aromas

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 431.

und dem Gehalt an verdaulichem Eiweiss ab. Die Cacaobutter soll 30 Proc. nicht übersteigen. Das Eiweiss kann durch zu hohe Rösttemperatur unverdaulich werden; in gut gerösteten Bohnen ist das Verhältnis von letzterem zu den unverdaulichen Stickstoffsubstanzen wie 4:3, bei hoher Rösttemperatur kann dasselbe bis zu 4:5 steigen. Analysen von Cacao mit dem Salomon'schen Apparat geröstet ohne Zusatz (I), nach holländischem Verfahren mit Potasche (II) und mit NH^3 aufgeschlossen (III u. IV):

	I	II	III	IV
Theobromin	1·22 Proc.	1·73 Proc.	1·98 Proc.	1·80 Proc.
Ammoniak	0.06 „	0·03 „	0·46 „	0·33 „
Amide	1·43 „	1.25 „	0·31 „	1·31 „
Eiweiss, verdaulich	10·25 „	7 68 „	10 50 „	7·81 „
Unverdauliche N-Substanz	7·18 „	9·19 „	7·68 „	8 00 „
Gesamt-N	24 84 „	19 88 „	20·39 „	19·25 „
Fett	27·83 „	30·51 „	27·34 „	33·85 „
Holzfaser	3·36			
N-freie Extractstoffe	38·62 „	37·48 „	39·39 „	36·06 „
Wasser	4·30 „	3·38 „	6·56 „	5·41 „

Nach Schröder (Z. ang. Ch. 1892, 173) ist die optische Methode zur Bestimmung von Stärkezucker in Cacaowaaren sehr geeignet; mit Zuhülfenahme des Clerget'schen Inversionsverfahrens lassen sich noch 3 Proc. darin feststellen. Die Methode Zipperer zur Stärkebestimmung in Cacaowaaren liefert gute Resultate, wenn 3 g Substanz mit 50 cbcm Wasser und 1 cbcm 38·8proc. Salzsäure unter 1 Atm. Druck 1 Stunde lang behandelt werden. — Von Cellulosebestimmungen bewährten sich die Methoden von Holdefleiss, sowie von Jumeau und das Lange'sche Verfahren; bei letzterem muss man aber mit dem Autoclaven arbeiten. — Eine Theobrominsublimation vom Kern nach der Schale findet auch bei der Dampfröstung statt. — Endlich isolirte Vf. ein Cholesterin aus der Cacaobohne, vom Schmelzpunkt 244°, das mit dem gewöhnlichen Cholesterin nicht identisch ist. — Ein Cacaofettersatz „Couvertüre" war identisch mit dem von Filsinger beschriebenen Cacaofettersatz.[1])

Kornauth (Z. Nahrungsm. Hyg. 5, 304) beurteilt Cacao und dessen Präparate: 1) nach dem Wassergehalte bei 110° (Mittel 10 Proc.), 2) Theobromin (nicht unter 0·3 Proc.), 3) Fettgehalt und Prüfung des Fettes nach Björklund und Filsinger, Schmelzpunkt 32—33·6°, Jodzahl 34—37·5, Verseifungszahl 192—195, 4) Stärke, Invertiren unter 3 Atm., 5) Zucker, Auskochen mit 80—85 proc. A., Verdampfen des Extractes, Lösen der Rückstandes in Wasser, Fällen mit Bleiessig, Entbleien durch Glaubersalz, Invertiren des Filtrates und Bestimmung nach Meissl, 6) Cellulose, 7) Asche (3—6 Proc., Schalen bis 16 Proc., Chocolade nie über 3·5 Proc.)

14. Gewürze.

Ueber den histologischen Bau der Haselnussschalen, (als Verfälschungsmittel der Gewürze) berichtet T. F. Hanausek (Z. allgem. Oesterr. Apoth. Ver. 1892, 62).

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 416.

Nach Nevinny (Viertelj. Schr. Fortsch. Nahrungsm. Ch. **6**, 553) hat sich die pharmacognostisch-mikroskopische Untersuchung auf die ganzen und gemahlenen Gewürze zu beziehen. Geringe Beimengungen von Stärke in letzteren beeinträchtigen die Reinheit nicht. Die chemische Untersuchung: a) bei Gewürznelken; dieselben dürfen nicht vom ätherischen Oele befreit sein. Beimengungen von Nelkenstielen, Mutternelken nur bis zu einem gewissen Grade zulässig. Aschengehalt höchstens 7 Proc., hiervon 1 Proc. in HCl unlöslich, ätherisches Oel wenigstens 10 Proc. — b) Safran, Aschengehalt höchstens 8 Proc., hiervon 0.5 Proc. in Salzsäure unlöslich. Untersuchung auf Farb- und zur Beschwerung verwendete Substanzen. Wasserlösliche Stoffe 13—14·7 Proc., in Chloroform löslich 6—7 Proc. — c) Pfeffer, Asche beim schwarzen Pfeffer Grenzzahl 6·5 Proc., beim weissen 3·5 Proc., beim ersteren 2 Proc., bei letzterem 1 Proc. in Salzsäure unlöslich. Wassergehalt 12·5—15 Proc. bei beiden Sorten. In zweifelhaften Fällen Extract- und Piperingehalt zu ermitteln. — d) Nelkenpfeffer, Piment (Früchte von *Pimenta officinalis Lindley*), zulässig *Piment a acris Wight.* Asche höchstens 6 Proc., davon 0·5 Proc. in HCl unlöslich. — Zimmt, Asche höchstens 5 Proc., hiervon 1 Proc. salzsäurelöslich, ätherische Oele nicht unter 1 Proc.

Pfeffer. Trillich (Z. angew. Chem. 1891, 515) hält unter Berücksichtigung der Verhältnisse der Gewürzmüllerei die Grenzzahlen von Hilger[1]) nicht für zutreffend, da ein höherer Aschen- und Sandgehalt (als 6·5 und 2 Proc.) nicht immer die Folge einer absichtlichen Verfälschung, z. B. beim Lampong-, Aleppy- und Penangpfeffer, zu sein braucht.

Stock (Analyst. **16**, 224) bestimmte den Aschengehalt von reinen weissen Pfeffersorten:

	Tellicherry	Siam	Penang	Lampong
Asche	1·05 Proc.	1·45	2.75	2·20 Proc.
Faser	4·86 „	4·43	5·06	4.90 „
$CaCO^3$ in der Asche	55·20 „	42·70	60·70	36·80 „

Verf. fand weisses Pfefferpulver mit Calciumcarbonat vermischt.

Zimmt. Malfatti (Zeitschr. Nahrungsm. Hyg. 1891, No. 5) fand im Zimmtpulver gemahlene Haselnussschalen.

Zimmtpulver in reinem Zustande enthält nach den Untersuchungen von Janke (Chem. Z. **15**, 241) 2·27—4·68 Proc. Asche u. 20·23—24·33 Proc. alkoholisches Extract.

Macis. Janke fand:

	in echter Macis	in falscher Macis
Wasser	9·75—13·15 Proc.	4·90— 6·05 Proc.
Alkohol-Extract . .	39·40—43·70 „	60·55—64·82 „
Asche	1·95— 2·25 „	1·70— 1·95 „

Safran. Safran wird in Oran nach Collardot (Rev. intern. fals. denr. alim. **5**, 4) mit 60—70 Proc. gepulvertem, süssem Piment gefälscht, der mittelst Klebstoffes (Honig) an den Griffeln befestigt ist. Es findet auch eine Fälschung mit getrockneten und gefärbten Zwiebelschalen statt.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 432.

Sternanis. Nach Ostwald (Arch. Pharm. **229**, 84) besteht das ätherische Oel von *Illicium anisatum* aus Anethol neben geringen Mengen von Terpenen, Safrol, Aethylestern des Hydrochinons und Anissäure und einer aromatischen Verbindung. Das fette Oel enthält Oelsäureglyceride, Cholesterin und Verbindungen der Phosphorsäure, das wässrige Extract der Früchte Protocatechusäure und Schikiminsäure ($C^7H^{10}O^5$), Schmelzp. 183—184°.

15. Sonstige pflanzliche Nahrungsmittel.

Schwämme. Bourquelot (C. r. **113**, 749) fand im Steinpilz:

im Stiel	Trehalose 24·5 g	Glykose 0·77 g	im kg
im Hut	„ 13·8 „	„ 0·71 „	„ „

Das Bindegewebe enthält diese Kohlehydrate nicht.

Boletus aurantiacus enthält (J. Pharm. Chim. [5] **24**, 521)

im Stiele	5·77 g Trehalose	6·29 g Mannit	0·31 g Glykose
„ Hut	4·06 „ „	3·97 „ „	0·37 „ „

Hanausek (Viertelj. Schr. Fortschr. Nahrungsm. Ch. **6**, 552) giebt Normen für die Beaufsichtigung des Handels mit Schwämmen, Obst, Gemüse und Kartoffeln. Ad. Chatin. Ueber die Trüffel. (C. r. **111**, 947; **112**, 134.)

Bananen. Niederstadt (Pharm. Centr. **32**, 416) fand in Bananen (frisch) 70 Proc. Wasser, 12 Proc. Stärke in unreifen Früchten, 20 Proc. Dextrose und 4 Proc. Saccharose in reifen Bananen. Gedörrte und geschälte Banane enthält:

Cellulose	2·07 Proc.	Freie Säure (Aepfelsäure) . . .	0·67 Proc.
Fett	2·25 „	Stärke	0·35 „
Protein	5·25 „	Asche	5·33 „
Zucker	52·54 „	Wasser	29·17 „
Pektin, Gummi	2·17 „	P^2O^5 in der Asche	0·54 „

Möhren. Nach der Untersuchung der Versuchsstation Danzig (CBl. Agric. Ch. **20**, 497) enthielten:

	Wasser Proc.	Protein Proc.	Fett Proc.	N-freie Subst. Proc.	Rohfaser Proc.	Asche Proc.
Vogesen-Möhren . . .	87·60	1·37	8·58	0·37	1·02	1·09
Englische Riesenmöhren	88·62	0·97	8·27	0·42	1·01	0·71

Tomatenmus. Die Früchte von Tomaten ergaben (Z. Nahrungsm. Hyg. **5**, 62) 85·4 Proc. Fruchtmus; letzteres enthielt:

Wasser	81.33 Proc.	Gesamt-N	0·06 Proc.
Kupfer reducirende Stoffe	1·618 „	Amid-N	0·019 „
darunter Lävulose	1·44 „	Amidosäuren-N	0 020 „
Citronensäure	0·434 „	Wasserlösl. Asche . . .	0·344 „
Wasserunl. Albuminoide	0·226 „	Wasserunlösl. Asche . .	0·072 „
Cellulose	0·311 „	Farbstoff	0·191 „
Wasserlösl. Albuminoide	0·075 „		

Der Saft enthielt Spuren eines Alkaloids.

Kola. Haseloff und Hitzemann stellen Kolapulver (D. P. 57598) her, indem geröstete und dann fein gepulverte Kolanüsse unter Luftzutritt mit einer verdünnten Alkalilösung angefeuchtet werden; dadurch werden die Gerbstoffe, welche den Geschmak der Kolanüsse verschlechtern, zerstört.

16. Conserven, Conservirung, Zubereitung von Nahrungsmitteln.

Kette (Pharm. Centr. **32**, 529) stellt Kartoffelconserven so dar, dass er die Kartoffeln in Scheiben schneidet, dieselben in eine 1proc. Natriumbisulfitlösung 10 Minuten einlegt, dann bei 50—80° fast gar kocht und schliesslich zerreibt, worauf bei Temperaturen unter 35° getrocknet wird.

Dörrgemüse, deren Darstellung von Massute (Jahrb. Landw. **38**, 172) beschrieben wird, enthielten nach demselben:

	Eiweiss	Rohfett	Rohfaser	Asche	N-freie Extractivstoffe
Petersilie . . .	11·0	3·88	15·18	12·20	55·56
Suppengemüse . .	9·97	2·60	11·09	7·97	63·97
Weisskohl . . .	13·37	2·15	12.88	9·86	54·68
Möhren	6·85	2·64	8·38	6·28	66·89
Rotkohl	13·87	2·97	11·39	9·46	50·25
Bohnen	21·84	2·15	13·24	9·36	47·44
Kohlrabi	13·19	2·93	12·34	9·61	57·31
Winterkohl . . .	16·38	5·50	10·68	9·62	52·33

K. J. Williams (Chem. N. **65**, 46) giebt eine Zusammenstellung der Analysen von gekochten Vegetabilien (Gemüsen).

Nach Tschirsch (Z. Nahrungsm. Hyg. **5**, 221) kommt die grüne Farbe der Gemüse-Conserven durch die Bildung von phyllocyaninsaurem Kupfer zustande. Die Verbindung färbt noch in Verdünnungen von 1 : 200000 und ist in Alkohol löslich. 10 mg CuO in Form dieses alkohollöslichen Salzes in 100 g Conserven hält Verf. noch für erlaubt.

Die Versammlung von Nahrungsmittelchemikern und Mikroskopikern zu Wien (1891, Viertelj. Schr. Fortschr. Nahrungsm. Ch. **6**, 557) hat eine Reihe von Thesen bezüglich der Herstellung, Beschaffenheit und besonders bezüglich des Kupfer-, Zink- und Zinngehaltes der Conserven vereinbart.

Ueber die Herstellung und den Kupfergehalt der Conserven berichtet eingehend Meyerhöfer (10. Vers. d. freien Ver. Bayer. Vertreter angew. Ch. 77). Es enthielten:

Haselnüsse . . 3·1 mg Cu	Apricosen . . . . 1·0 mg	Pfirsiche . . 5·5 mg Cu
Weichselkirschen 2·3 „ „	Hagebutten . . . 2·8 „	Birnen . . . . 4·2 „ „
Stachelbeeren . 4·2 „ „	Johannisbeeren . . 8·0 „	Ananaserdbeeren 8·0 „ „

Angefärbte Conserven ergaben:

Feigen . . . . . 15·1—19·0 mg	Reineclauden . . . . . 18 mg Cu
Chinois grün . . . . . 47 —76 „	Gurken . . . . . 45 „ „
„ gelb . . . . . 51·1 „	Erbsen . . . . . 25—44·8 „ „

Dem Färben mit Kupfervitriol muss vor demjenigen im Kessel der Vorzug gegeben werden, weil im ersteren Falle der Cu-Gehalt regulirt werden kann.

Lehmann (VII. internat. Congr. f. Hyg. London 1891; Chem. CBl. **62**, II. 721) hält den gewöhnlich vorkommenden Kupfergehalt der Conserven für unschädlich; Kupfervergiftung bei Erwachsenen kann erst nach Resorption von mindestens 200 mg Kupfer angenommen werden.

Eine elektrolytische Bestimmung des Kupfers in Gemüseconserven geben Loebisch und Malfatti (Z. Nahrungsm. Hyg. **5**, 81) an.

Zum Grünfärben der Conserven bringt nach Ambühl (Z. Nahrungsm. Hyg. **6**, 20) die Pariser Firma Mètra einen explosiven Teerfarbstoff „Chlorophyllin" in den Handel.

Alée (Chem. Z. **15**, 1714) fand in Erbsenconserven 0·038 Proc. Zink.

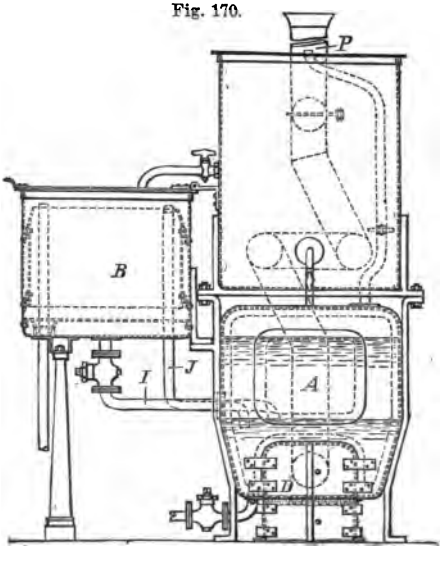
Ueber die schädlichen Eigenschaften der verzinnten Weissblech-Conservedosen berichtet Niederstadt (Apoth. Z. **6**, 588). Der Werner'sche Lack wiedersteht der lösenden Wirkung der Conserven, mit Ausnahme des Sauerampfers. Weber (Am. Ch. J. **13**, 200) hat das in Conserven enthaltene Zinn bestimmt. Reuss (Chem. Z. **15**, 1522) fand in den Gummieinlege- und Dichtungsringen der Weissblechfalzdosen namhafte Mengen Blei, welches in die Conserven übergeht. Er hat deshalb giftfreie Dichtungsringe hergestellt.

Bauer und Gyiketta (D.P. 57964) stellen durch Einwirkung von Borsäure auf schmelzende Bisulfate Conservirungsmittel her, denen die Zusammensetzung $SO^2 < \begin{matrix} O\,(BO) \\ O\,Mi \end{matrix}$ zukommt.

C. Bock (D. P. 55936) benutzt Conservebüchsen, die einen federnden inneren Deckel besitzen. Der Deckel enthält in seiner Mitte eine Kapsel, welche das Gehäuse einer langen Spiralfeder bildet. Diese ist unten mit einer Blechscheibe verbunden, welche sich nicht ganz dicht an die Innenwandung der Büchse anschliesst und die in letzterer befindlichen Früchte auch dann unter dem Conservesaft hält, wenn der Inhalt der Büchse schon zum Teil verbraucht ist.

Gronwald und Oehlmann (D. P. 56510) haben eine praktische Verschlussvorrichtung für Sterilisirungsgefässe angegeben.

Fig. 170.



Die Fabrik Schiller'scher Verschlüsse in Godesberg (Pharm. Centr. **32**, 467) bringt einen neuen Verschluss für Conservebüchsen in den Handel. Der durch einen elastischen Haken auf die Oeffnung der Büchsen gepresste Deckel lässt die beim Erhitzen ausgedehnte Luft entweichen. Beim Erkalten wird dann der Deckel auch ohne äusseren Luftdruck auf die Oeffnung gepresst, so dass nunmehr der Haken entbehrlich wird.

Société Geneste Herscher & Co. (D. P. 56154) benutzen zum Sterilisiren das Gefäss A

(Fig. 170), welches von *D* aus beheizt wird. In demselben befindet sich Wasser, Seifenlauge oder eine andere desinficirende Flüssigkeit; der Behälter *B* dient zur Aufnahme der zu desinficirenden Gegenstände. Die Rohre *I* und *J* leiten beständig Dampf und kochende Desinfectionsflüssigkeit durch das Gefäss *B* hindurch.

H. Rohrbeck (D. P. 61448) verdrängt behufs gründlicher Sterilisirung der Gegenstände mittelst Dampf erst die Luft aus letzteren, indem der Dampf durch schnell zunehmende oder zeitweise unterbrochene, in dem Durchdämpfungsraume erzeugte Druckänderungen gezwungen wird, in das Innere der Gegenstände einzudringen. Der Apparat dient auch dazu, um das Fleisch von kranken Tieren wieder geniessbar zu machen.

Um alkoholhaltige Flüssigkeiten zu sterilisiren, leitet F. J. Fraser (D. P. 58639) dieselben durch ein Schlangenrohr, durch dessen Mitte ein metallischer elektrischer Stromleiter hindurchgeführt ist. Die vom Stromleiter ausgehenden Kraftlinien stehen senkrecht zur Bewegungsrichtung der Flüssigkeit.

Die Conservebüchse von Pahl und Ingwersen (D. P. 56561) besteht aus einer Aussenbüchse und einer Innenbüchse. Letztere ist rings herum, sowie im Deckel und Boden durchlocht und hat am Umfang Führungsleisten, welche sich gegen Wulste der Aussenbüchse legen. Die Conserven in der Innenbüchse sind demnach gänzlich von Flüssigkeit umgeben

Lübbert und Roscher (Pharm.Centr. **32**, 545) halten die Verwendbarkeit von Aluminiumgegenständen zum Aufbewahren und Zubereiten von Nahrungs- und Genussmitteln für eine sehr beschränkte, da das Metall von den meisten in Betracht kommenden Flüssigkeiten leicht und stark angegriffen werde. Nach Lunge und Schmid (Z. angew. Ch. 1892, 7) sind die Versuche der Vorhergehenden nicht einwandsfrei, und die Anwendung des Aluminiums für derartige Zwecke gilt für unbedenklich. Nach Cl. Winkler (ibid. 69) ist die Abnutzung des Aluminiums vielleicht etwas grösser als bei Speisegerätschaften aus legirtem Silber und geringer, als beim Neusilber. Aubry (ib. 299) hält auch das Aluminium zum Aufbewahren von Bier und für Bierpressionen für geeignet. B. Proskauer.

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1891 die		im Jahre 1890 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Kaffee, rohem	1 256 113	226	1 181 263	236
„ Kaffeesurrogaten, mit Ausnahme von Cichorien	355	3 033	314	1 824
„ Cichorien, gebrannt oder gemahlen	13 734	28 127	13 401	26 515
„ Kaffee, gebranntem oder geröstetem, auch gemahlenem .	855	375	938	148

Waarengattung.	im Jahre 1891 die		im Jahre 1890 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Cacao: roh in Bohnen; auch Bruch	70 871	2	62 465	22
„ Cacao: gebrannt in Bohnen .	3	1	8	2
„ Cacaoschalen auch gebrannt .	—	1	—	5
„ Thee: mit Ausnahme des nachstehend genannten	22 210	76	19 946	103
„ Thee: zur Theïnfabrikation, amtlich denaturirt	632	—	1 003	—
„ Butter, frisch, gesalzen oder eingeschmolzen: auch Margarine	71 728	76 493	83 250	70 362
„ Likören	1 099	2 207	—	—
„ Spiritus, roh und raffinirt (Sprit) in Fässern	891	150 085	659	298 398
„ vorstehend nicht genanntem Branntwein in Fässern . . .	48 853	20 382	51 547	89 467
„ Branntwein in Flaschen mit Ausnahme der Liköre . . .	1 998	55 564		
„ Essig: aller Art (Speiseessig), Essigsäure, Eisessig und Holzessig: in Fässern	1 706	47 290	1 639	47 823
„ Essig: in Flaschen oder Kruken	45	3 974	56	3 771

XXXI. Düngemittel, Abfälle, Desinfection.

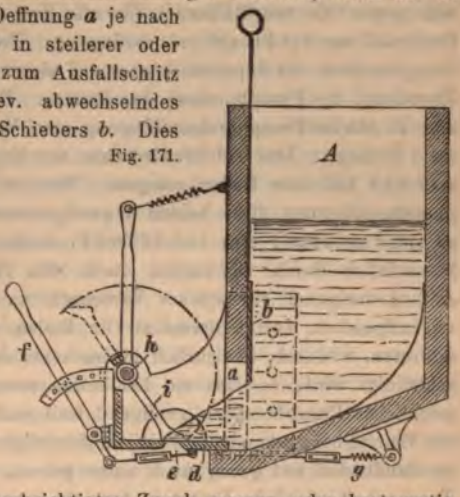
Allgemeines. Die chemische Bodenanalyse vermag wol die Summe aller vorhandenen Stoffe, aber nicht die Qualität des von den Pflanzen direct aufnehmbaren Anteils zu bestimmen. Deshalb sucht man oft auf indirectem Wege mit Hülfe der Pflanzenanalyse Aufschlüsse über das Verhältnis der Pflanzennährstoffe im Ackerboden zu gewinnen. Helmkampf (Hann. landw. und forstw. Z. **44**, No. 40) benutzt die Pflanzenanalyse in Verbindung mit Düngeversuchen zur Beurteilung des Ackerbodens. Seine Versuche ergaben: Wird durch die Zufuhr eines Nährstoffes in der Düngung der Gehalt daran in der Pflanze erhöht, so ist der verfügbare Vorrat im Boden ungenügend und die Düngung mit diesem Stoffe ist geboten; dieselbe ist unnötig, sobald der Gehalt der Pflanze trotz Düngung nicht mehr steigt.

Schulze (CBl. Agric. Ch. **21**, 127) giebt Anleitung zum Mischen von Düngesalzen. U. a. empfiehlt es sich, dem Thomasmehl durch Zusatz von Bisulfat den stark basischen Charakter zu nehmen.

Eine handliche Düngerzerkleinerungs- und Streumaschine beschreibt List (D. P. 59 109). Das Zerkleinern und Streuen geschieht mittelst gezahnter Scheiben, welche sich vor der Oeffnung des das Material enthaltenden Rumpfes befinden. Die Zwischenräume zwischen den Scheiben werden durch verstellbare Blattfedern gedeckt, welche nachgeben, sobald grössere harte Stücke durch die Scheiben herausgeführt werden.

Dem gleichen Zweck dient eine Vorrichtung von Spiegel (D. P. 55802). Der Düngerkasten *A* ist mit geneigtem Boden und seitlicher, durch Schieber *b* regulirbarer oder verschliessbarer Ausfallöffnung *a* versehen, wobei der zu streuende Dünger durch die Oeffnung *a* je nach der Stellung des Schiebers *b* in steilerer oder flacher Böschung selbstthätig zum Ausfallschlitz *e* gleitet, begünstigt durch ev. abwechselndes Auf- und Niederbewegen des Schiebers *b*. Dies kann durch Handhebel oder selbstthätig vom Fahrrad aus bewirkt werden. Der Dünger wird durch in der Längsrichtung des Schlitzes *e* hin- und hergehende Rührarme *i* gleichmässig hindurchgeführt. Die Rührwelle *h* ist seitlich vom Düngerkasten *A* derart angeordnet, dass die an derselben befindlichen Rührarme *i*, welche an ihren unteren Enden je nach dem beabsichtigten Zweck messer- oder kastenartig geformt sind, behufs Reinigung aufwärts geklappt werden können und im Betriebe, je nach Bedürfnis, durch Federn belastet, die Schlitzöffnung in ihrer Längsrichtung bestreichen. Die Vorrichtung zur Regulirung des Ausfallschlitzes besteht in der beweglichen Schiene *d* in Verbindung mit der Feder *g*, wobei die Bewegung der Schiene *d* durch den mit Feststellvorrichtung versehenen Handhebel *f* erfolgt.

Fig. 171.



Phosphatdünger. Mit Thomasmehl hat Fleischer ausgezeichnete Resultate bei Moorwiesen erhalten. Er fand, dass das Thomasmehl dem Superphosphat vollständig ebenbürtig ist. Anderweitiges unaufgeschlossenes Rohphosphat, welches nebenher versucht wurde, brachte auf Niederungsmoorböden überhaupt keine Wirkung hervor. Bei Hochmoorboden zeigte sich dieselbe erst beim zweiten Schnitt, stand aber erheblich hinter der Wirkung des Thomasmehles zurück. Vorteilhaft ist es, neben der Phosphorsäure noch Kali in Form von Kainit oder Sylvinit zu geben. Wegen des zumeist hohen Kochsalzgehaltes des letzteren ist indessen bezüglich der Mengen Vorsicht am Platze, da ein Plus an Kochsalz leicht die günstige Wirkung des Chlorkaliums aufhebt. (Mitt. Ver. Förd. Moors. **9**, No. 6). Braun (Landw. Tierz. **11**, No. 12) breitet, um das lästige Stäuben des Thomasmehles zu vermeiden, falls letzteres mit Kainit zusammen ausgestreut werden soll, den Kainit aus, überbraust ihn schwach mit Wasser und bringt dann erst das Thomasmehl auf, worauf mehrmals sorgfältig umgestochen wird. Es resultirt eine körnige, gut vermischte Masse, die sich mit der Hand leicht ausstreuen und sehr gut verteilen lässt. Nach „Landbote“ **12**, No. 73 empfiehlt sich für Thomasmehl

und Kainit mehr ein tieferes Einbringen durch Einpflügen, besonders aber auf leichtem Boden. Nur auf schwerem und feuchtem Boden genügt ein blosses Eineggen des Düngers. — Wegener (D. landw. Pr. **18**, No. 20) wendet sich gegen die von Märker[1]) für alle Zuckerrübenwirtschaften empfohlene Beschränkung der Phosphorsäuredüngung. Nach seinen Versuchen wirkt die Phosphorsäure des Superphosphates auf vielen Böden anregend und vielleicht lösend auf die Phosphorsäure des Bodens. Es ist sogar zu bestreiten, dass eine zu starke Phosphorsäuredüngung eine Verminderung der Erträge allgemein bedinge. Eine solche wird dann nur eintreten, wenn gleichzeitig Stickstoff und Kali dem Boden mangeln. Werden dagegen bei reichlicher Phosphorsäuredüngung diese beiden in genügenden Mengen dem Boden zugeführt, so muss notwendig eine viel höhere Production eintreten. Andernfalls wird ja natürlich durch das starke, durch den Phosphorsäurereichtum bedingte Anfangswachstum ein starker Verbrauch an Stickstoff und Kali, und bei ungenügendem Vorrat derselben im Boden dann ein Wachstumsstillstand eintreten, wodurch, namentlich in trockener Jahreszeit, der Reifeprocess beschleunigt wird, so dass ein Fehlbetrag unvermeidlich ist. Ist aber neben reichlicher Phosphorsäure genügend Kali und Stickstoff zugeführt, so wird die Wurzel bei vorhandener Frühjahrsfeuchtigkeit kräftig entwickelt und selbst im Sandboden tief genug nach unten gehen, so dass selbst bei anhaltender Trockenheit reichliche Ernten in Aussicht genommen werden können. Humusarmen Sandböden, welche allerdings selbst unter diesen Bedingungen durch anhaltende Trockenheit leiden würden, muss durch wiederholten Anbau von Lupinen als Gründüngungspflanzen der nötige Humusgehalt vorerst zugeführt werden. Eine starke Phosphorsäure-Düngung empfiehlt sich auch schon deshalb, weil Nachdüngungen selbst mit Superphosphat nur wenig Erfolg haben, während mangelnder Stickstoff mittelst Chilisalpeters noch wirksam nachträglich den Pflanzen zugeführt werden kann. Hiermit stimmen die Ergebnisse von Versuchen Märcker's (D. landw. Pr. **18**, No. 23) ganz gut überein, wonach in alten Rübenwirtschaften, die schon lange mit grossem Phosphorsäureüberschuss gearbeitet hatten, durch Phosphorsäuredüngung keine günstigen Resultate mehr erzielt werden konnten, indem eben hier ein starker Verbrauch und ungenügende Zufuhr von Kali und Stickstoff stattgefunden hat. Dass Phosphorsäuredüngung während der Vegetation eine treibende Wirkung, namentlich im ersten Entwickelungsstadium auf Rüben auszuüben im Stande ist, hat auch Märcker constatirt. Durch rationelle Benutzung dieses Umstandes lasse sich hiernach die Zeit des Verziehens auf einen grösseren Zeitraum verteilen, indem man die für das früheste Verziehen bestimmten Rüben stark, die für das spätere Verziehen bestimmten weniger stark mit Phosphorsäure düngt. — Nach Versuchen der landw. chem. Versuchsstation in Wien (prakt. Landw. **10**, No. 23) ist der quantitative Ertrag nach Thomasschlacke dem nach Superphosphat gleich, zum Teil überlegen. Dasselbe

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 436.

wurde in Holstein (D. landw. Pr. **18**, No. 67) constatirt. Heinrich (D. Allg. Z. f. Landwsch. **15**, No. 18) hält sogar auf Grund von Versuchen das Ausstreuen von Thomasschlackenmehl im Frühjahr noch für angezeigt, da durch kohlensäurehaltiges Wasser bis zu 75 Proc. der im Thomasmehl vorhandenen Phosphorsäure gelöst werden, mithin anzunehmen ist, dass diese Phosphorsäure den Pflanzen schon im ersten Jahre zu Gute kommen wird.

Die landwirtschaftliche Versuchsstation Bonn (Jahresber. Landw. **6**, 232) macht darauf aufmerksam, dass in der Rheinprovinz unter dem Namen Thomasschlacke sogenannte Martinschlacke verkauft worden ist, was als eine Fälschung[1]) anzusehen ist. Im gemahlenen Zustande sind beide Schlacken nicht von einander zu unterscheiden; Martinschlacke zeigt folgende Zusammensetzung: 11·44 Proc. Phosphorsäure, 40·86 Proc. Kalk, 14·31 Proc. Kieselsäure, 17·85 Proc. Eisenoxyd, 9·98 Proc. Magnesia, 5.56 Proc. Mangan, Thonerde und andere nicht ermittelte Stoffe. — Stein (CBl. Agric. Ch. **20**, 279) wies im englischen Thomasmehl Verfälschungen von 10 bis 20 Proc. Redondophosphat nach. — Lueke (D. landw. P. **18**, No. 76 und 102) empfiehlt die Anwendung von phosphorsaurem Kali von Albert in Biebrich am Rhein, welches sich bei ihm in der Menge von $^1/_8$ Ctr. für das Hektar nebst 1 Ctr. Chilisalpeter als Kopfdüngung für schwach bestandenen Roggen gut bewährt hat. Wasserlösliches Kaliummeta- und pyrophosphat wird von dem Salzbergwerk Neu-Stassfurt dargestellt.

Zur Ausbringung von Calciumphosphat aus phosphatarmen Mineralien oder Schlacken unter eventueller Gewinnung von Natriumcarbonat werden nach Simpson (D. P. 58925) die phosphatarmen Mineralien für den Fall, dass sie das Calcium nicht schon als Oxyd, sondern als Carbonat enthalten, zur Ueberführung des Carbonats in Oxyd geröstet und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt. Hierdurch entsteht Calciumhydrosulfid, das vom ungelösten Calciumphosphat getrennt und behufs Regenerirung von Schwefelwasserstoff mit Kohlensäure behandelt wird. Das gewonnene Calciumhydrosulfid kann auch durch Einwirkung von Natriumsulfat in Calciumsulfat und Schwefelnatrium oder in ein Gemisch des letzteren mit Natriumhydrosulfid umgewandelt und diese Schwefelverbindung mit Kohlensäuregas behandelt werden, um Natriumcarbonat oder -bicarbonat und Schwefelwasserstoff zu erhalten.

Um Phosphorite von einem Gehalt an Aluminiumphosphat zu befreien, werden dieselben nach Glaser (D. P. 59959) in zerkleinertem Zustande mit einer Alkalilauge oder, unter Erhitzung, mit einer Lösung von Alkalicarbonat digerirt. Die abgezogene Lösung wird dann mit Kohlensäure gesättigt, bezw. nur abgekühlt, wodurch das beim Digeriren gelöste Aluminiumphosphat ausfällt. In Lösung bleibt das Alkalicarbonat, das von neuem benutzt werden kann, und zwar direct als solches, wenn in der Hitze digerirt werden soll; sonst muss es durch Aetzkalk erst kaustificirt werden.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 437.

Kalidünger. Nach Märcker ist bei dem hohen Preis des Kalis in den reinen Kalisalzen in Vergleich zu dem des Kalis der Rohsalze (3 : 1) zu erwägen, wann die Anwendung des einen oder anderen Stoffes angezeigt erscheint. So hat z. B. auf Wiesen der rohe Carnallit grosse Wirkungen gezeigt. Ob man zu Getreide Carnallit oder Kainit anwenden soll, entscheidet wesentlich die Höhe der Fracht. Durch die directe Anwendung der rohen Kalisalze zu Kartoffeln im Frühjahr wird eine Depression des Stärkegehalts verursacht; es ist deshalb notwendig die Rohsalze entweder schon im Herbst vorher auszustreuen und unterzuackern, oder noch besser, schon der Vorfrucht zu geben. Bei Zuckerrüben liegt aber die Sache noch bedenklicher. Der sogenannte reine Rübenboden, d. h. der humose Lehmboden, hat bereits reichlich Vorrat an Kali; da aber in neuerer Zeit die Rüben auch auf sandigem Lehm, Moorboden und selbst auf Sand gebaut werden, ist eine Zugabe von reinem Kali unbedingt notwendig und Chlorgehalt desselben aufs strengste zu vermeiden. Kalirohsalze sind daher ausgeschlossen. Dasselbe gilt für Tabak und Wein; bei letzterem schädigen die rohen Kalisalze Qualität und Cultur der Traube, während die reinen Salze vorzügliche Wirkung zeigen. (Vgl. Jahrb. Deutsch. Landwirtschaftsgesellschaft, V.)

Stickstoffdünger. a) natürlicher. Roberts und Wing (Jahresber. Landw. **6,** 195) stellten Versuche über Entwertung von Stalldünger durch Auslaugen und Gärung beim offenen Lagern an der Luft an; Pferdedünger, der locker auf einen Haufen geworfen wird, verliert hiernach innerhalb eines halben Jahres im Freien fast die Hälfte seines Düngerwertes, kein bemerkenswerter Verlust findet statt, wenn man den Dünger einfach trocknet. Nach Fesdorf (Landw. Wochenbl. Schl.-Holstein **41,** No. 23) hat das Liegenlassen des Düngers im Stalle die Düngermasse und gleichzeitig auch die Productionskraft des Hofes stetig gesteigert. Dass der Dünger des tiefen Stalles nicht ganz so rasch wirkt als gut verrotteter Mist von der Dungstätte erklärt sich aus der besseren Conservirung. Durch die lebhaften chemischen Processe auf der Dungstelle werden die Bestandteile löslicher, aber es geht Ammoniak und humusbildende Substanz verloren. Infolge des Feststampfens im tiefen Stall sind die Verluste geringer, die humuserzeugende Substanz wird vollständiger conservirt, aber weniger zersetzt, die Phosphorsäure war etwas schwerer löslich. Dafür ist aber der Tiefstalldünger procentisch reicher an Nährstoffen als der gewöhnliche Stalldung. Der zuweilen beim Ausfahren auftretende strenge Geruch rührt wahrscheinlich von gewissen pflanzenschädlichen Stoffen her. Es empfiehlt sich zur Zerstörung derselben den Tiefstalldung einige Wochen auf dem Acker ausgestreut liegen zu lassen, wodurch er seine Schädlichkeit verliert. Die etwas langsamere Wirkung des im Stalle conservirten Düngers kann auf die geringere Zerteilung des Strohes zurückgeführt werden, weshalb es sich empfiehlt, an Stelle des letzteren Häcksel zu verwenden, welcher auch noch seiner grösseren Aufsaugefähigkeit für Jauche den Vorzug verdient. — Eine Dunggrube

von halbkreisförmigem Querschnitt beschreibt Tiedemann (Oesterr. landw. Wchbl. **17**, No. 27). In der Mitte befindet sich der Jauchebrunnen und von hier ausgehend wird durch eine radiale Rinne, die auf einem Rade auf dem Grubenrande laufend, leicht verschoben werden kann, die Jauche mit grosser Leichtigkeit nach jedem Punkte der Dungstätte geleitet.

Zur Conservirung des Stalldüngers ist in neuerer Zeit der sonst gebräuchliche Gyps durch andere Mittel, wie Kainit, Phosphate, vielfach verdrängt, da man dem Gyps gährungsfördernde Eigenschaft zuschreibt, demzufolge ein Verlust an Stickstoff eintrete. Nach Vogel (Milchz. **20**, No. 43) ist der Gyps, in richtiger Weise angewandt, ein ausgezeichnetes Conservirungsmittel. Ein Zusatz von wasser- oder citratlöslicher Phosphorsäure nimmt ihm die gährungsfördernde, Stickstoffverluste bedingende Eigenschaft, doch ist die citratlösliche Phosphorsäure vorzuziehen, da durch die Einwirkung des sich beim Gähren des Düngers bildenden Ammoniumcarbonats die wasserlösliche Phosphorsäure in die citratlösliche Form zurückgeht. — Zur Behandlung der Gülle empfiehlt Grete (Züricher Bauer **22**, No. 26 u. 27) ebenfalls die Phosphorsäure, welche in Form wässriger Lösung am besten direct aus verdünnter Schwefelsäure und Phosporitmehl bereitet und angewendet wird. Der Rückstand kann dann gleich vorteilhaft als Conservirungsmittel auf dem Stallmisthaufen Verwendung finden. Zusatz von Phosphorsäure zur Jauche und Latrine wird auch in der Milchz. **20**, No. 82 empfohlen. Zur Conservirung der Jauche im Stallmist empfiehlt Vibrans (D. landw. Pr. **18**, No. 47) die Jaucheabzüge zuzumauern und dann zum Aufsaugen der Jauche pro Kopf und Tag 3 Pfund Torfmull in die Jaucherinne und $^3/_4$ Pfund eines 17 proc. Superphosphates (nicht Superphosphatgyps) nach dem Ausmisten auf den gereinigten Stand der Tiere und darüber, wie gewöhnlich, Stroh in den Stall zu streuen. — Schmidt (Hann. land- u. forstw. Z. **44**, No. 18) beschreibt eine Ketten-Düngerschleppe; eine Dungschleife giebt die D. landw. Pr. **18**, No. 80 an. Nach Stirm (Württemb. landw. Wchbl. 1891, No. 17) ist der Stickstoff im Latrinendünger um die Hälfte billiger als derjenige aus Chilisalpeter; Früchte, welche sich besonders für die Düngung mit Latrine eignen, seien Futtermais, Runkelrüben, Raps und Mohn, Lein und Hanf, Kohlarten, Spargel und ähnliche Gemüse, besonders aber Obstbäume, Beerensträucher, Erdbeeren und Weinreben. Bei Zuckerrüben und Tabak wurden keine günstigen Resultate erzielt. Für Getreidearten, zumal Hafer, lässt sich die Latrine besonders in Verbindung mit Thomasmehl und Kaninit gut verwenden. — Nach Versuchen von Müntz (CBl. Agric. Ch. **19**, No. 11) liefert Gründüngung (Lupinen, Luzerne etc.) schneller Salpetersäure als Blutmehl und Ammoniumsulfat. — Strebel (Württemb. Wochenbl. f. Landw. 1891, No. 4 u. 5) empfiehlt als Hauptpflanzen für Gründüngung: weisse Lupine, Wicke, blaue Lupine, Ackerbohne, Rotklee; in zweiter Linie: gelbe Lupine, Incarnatklee, Hopfenklee und Ackererbse. Ungeeignet erscheinen: Serradella und Wundklee; misraten war Saaterbse. Geeignete Gründüngungspflanzen als Stoppelfrucht sind nur: gelbe, weisse und blaue Lupine, Ackererbse und Incarnatklee.

Die Versuche über Gründungungpflanzen als Unterfrucht haben weder mit Lupinen, noch mit Incarnatklee und Serradella befriedigende Resultate ergeben. Gute Erfolge erzielte Orth (Mitth. D. Landw. Ges. 1891/92, No. 5) mit Bockharaklee (*Melilotus albus*) als Gründüngung auf schwerem Boden.

b) künstlicher. Ueber den Wert der künstlichen Stickstoffdüngung für Wintergetreide stellte Leydhecker (Oesterr. landw. Wochenbl. **17**, No. 18) Versuche an. Mareck untersuchte die Wirkung gesteigerter Chilisalpeterdüngung auf Roggen; hiervon betrug der Mehrertrag auf das Hektar:

	An Körnern D.-Ctr.	An Stroh D.-Ctr.	Reingewinn in Mark
Bei der Düngung mit 15 kg Stickstoff	2·07	2·36	20·36
„ „ „ „ 30 „ „	3·19	3·19	21·11
„ „ „ „ 45 „ „	7·87	1·86	84·20.

Bei dem Reingewinn sind neben den Ausgaben für den Chilisalpeter auch die für das Ausstreuen ebenfalls in Abrechnung gekommen, und es hat bei diesem Versuche weder eine übermässige Strohbildung noch eine schädliche Beeinflussung der Qualität der Körner stattgefunden. Gleich gute Resultate erzielte Leydhecker bei Düngungsversuchen mit Chilisalpeter bei schwachstehendem Hafer zur Zeit des Schossens. — Ein vorzüglicher Dünger soll nach Vogel (Mitt. d. Landw. Ges. 1892, No. 11) bei Compostirung von Schlachthausabfällen in abwechselnder Lage mit Torfmull oder Sägespäne erhalten werden. Nach Cohn (Landwirt 1891, No. 84) beträgt die Production von schwefelsaurem Ammoniak aus Gaswasser in Deutschland 1890 ca. 153000 Ctr., während aus Coksöfen in Schlesien ca. 104000 Ctr., in Rheinland-Westfalen etwa 88000 Ctr. gewonnen wurden.

Stickstoffphosphate. Nach vergleichenden Versuchen von Müntz und Girard (Ann. agr. 1891, **17**, No. 7) vollzieht sich auf leichtem Boden die Nitrification stickstoff- und phosphorsäurehaltiger organischer Düngemittel (Blut, Hornspäne, gedorrtes Leder, wollene Lumpen, Poudrette u. s. w.) am kräftigsten, und zwar wird der Stickstoff der am leichtesten nitrificirbaren Düngemittel etwa zu 60 Proc., der schwerer nitrificirbaren etwa zu 40 Proc. und der übrigen nur zu 20 Proc. in den beiden Jahren ausgenutzt. Der Ankauf der letzteren kann daher nur bei sehr niedrigem Preise angezeigt sein, ausser wenn dieselben einer vorhergehenden Bearbeitung (Rösten, Behandeln mit Säuren) ausgesetzt sind. — Der Dungwert der Aschen (Holzasche, Braunkohlenasche und Asche von Briquettes) schwankt ausserordentlich. Die wertvollsten sind die unausgelaugten Holzaschen; sie enthalten neben einer grossen Menge kohlensauren Kalks und Magnesia 6 bis 10 Proc. Kali und 2 bis 5 Proc. Phosphorsäure; die Asche von Laubhölzern ist wertvoller als die von Nadelhölzern. Holzasche ist ein vorzüglicher Weinbergsdünger, zumal in Verbindung mit Torfstalldünger. Selbst im ausgelaugten Zustande bildet die Holzasche des Phosphorsäuregehalts wegen noch ein wertvolles Dungmittel. Geringen Dungwert besitzen die Aschen von Braun-, Steinkohlen und Briquettes, da sie nur unbedeutende Mengen Kali- und Phosphorsäure ent-

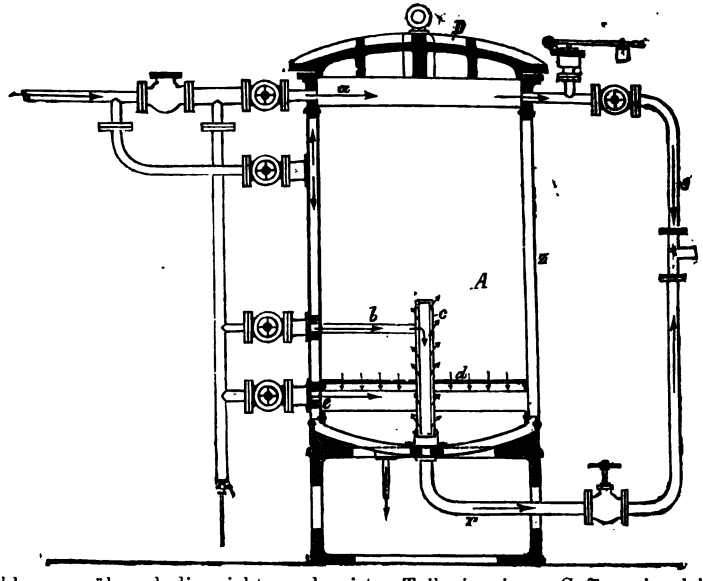
halten; sie können unter Umständen in schweren feuchten Böden durch ihre physikalischen Wirkungen Vorteile bieten, indem sie zur Lockerung, Erwärmung und Austrocknung des Bodens beitragen. Im Compost werden sie zur Aufsaugung verflüchtigter und verflüssigter Nährstoffe dienlich sein. Vogel (CBl. Agric. Chem. **20**, 724) warnt vor der Anwendung von Ammoniumphosphat zu Düngezwecken, im besondern vor den zwei- und dreibasischen Salzen, welch letztere durch Gyps in unlösliche Kalkphosphate übergeführt werden. Meyer (Z. angew. Ch. 1891, 478) hebt die günstigen Eigenschaften der von ihm in den Handel gebrachten Kali-Ammonphosphatdüngesalze, welche als sulfophosphorsaure Salze aufzufassen seien, hervor.

Anderweitige Dünger-Abfälle etc. Nach einem belg. Pat. sollen lösliche Fluorverbindungen dem Acker zugeführt werden, wodurch das Keimen des Saatgutes befördert und dasselbe vor Verderbniss geschützt werden soll. Zu dem Zwecke werden die Fluorverbindungen entweder mit Stallmist (100 kg mit 5 g der pulverisirten Fluorverbindung) gemischt und mit der Düngerstreumaschine ausgestreut oder noch besser in 100 l Wasser 5 bis 10 g des Präparates gelöst, worauf der Acker mit dieser Lösung begossen wird. — Der Saturationsschlamm besteht nach Stift (Wien. landw. Z. **41**, No. 31) etwa zur Hälfte aus Wasser und zur anderen Hälfte aus kohlensaurem Kalk mit 0·8 bis 1 Proc. Phosphorsäure und 0·4 bis 0·5 Proc. Stickstoff. Dieser Stickstoff und Phosphorsäure enthaltender Kalkdünger empfiehlt sich besser für schwere als für leichte Böden. — Den Wert der Schlammerde städtischer Kläranlagen zur Düngung untersuchte König (Landw. Z. f. Westf. **48**, No. 9). Es ist das der durch Zusatz von Thonerdesulfat und Kalk in Schmutzwässern erzeugte und sedimentirte Niederschlag, welcher an der Luft getrocknet und dann zu Düngezwecken verwendet wird; hiernach dürfte ein Preis von 50 Pf. für 1 cbcm Schlamm als ein mässiger zu bezeichnen sein. Anleitung zur Bestimmung der Menge des zur Bodenverbesserung anzuwendenden Mergels wird im J. de la soc. agric. du Brabant 1891, 726, gegeben nach der allgemeinen Gleichung $y = \frac{p}{a-1}$, worin y das Gewicht des Mergels, p das Volumen der umgepflügten Erde mal dem spec. Gew., a der Kalkgehalt des Mergels bedeutet (Jahresber. Landw. **6**, 236). — Zum Zerkleinern, Mahlen und Mischen von städtischen Abgängen behufs Verarbeitung derselben auf Dünger construirte Lodge (D. P. 56659) einen aus einer Reihe über einander angeordneter Sichte- und Zerkleinerungsvorrichtungen bestehenden Apparat, mit welchem eine Mischvorrichtung für die festen und flüssigen Abgänge verbunden ist.

Zur Herstellung von Dünger aus Tierleichen, Fleischabfällen u. dgl. unter gleichzeitiger Gewinnung von Fett und Leim werden nach de la Croix (D. P. 57439) die Fleischreste in dem mit Dampfmantel *s* und Dampfeinströmungsöffnungen *a b c* und *e* und Siebboden *d* versehene Cylinder *A* gedämpft und getrocknet (Fig. 172). Unter Dampfdruck wird das abfliessende Fett bezw. der Leim durch das Filter *d* hindurch durch Rohr *r* in ein Sammelgefäss

gedrückt, nach welchem auch die sich in *A* entwickelnden Dämpfe durch Rohr *s* geleitet werden. Durch einen mittelst Brause erzielten Regen kalten Wassers werden die leichter condensirbaren Bestandteile hier niederge-

Fig. 172.



schlagen, während die nicht condensirten Teile in einem Gefässe in gleicher Weise mit kaltem Wasser behandelt werden. Was hier nicht condensirt wird, wird zur Feuerung geleitet und verbrannt. Im Cylinder *A* bleiben die einen guten Dünger darstellenden völlig desinficirten und getrockneten Fleischreste zurück. — Knorre (D. P. 59957) neutralisirt mit Schwefelsäure den Kalk in seinem nach D. P. 57425[1]) dargestellten Düngemittel aus Gerbereiabfällen.

Ulbricht (Landbote **11**, No. 63) empfiehlt die stark schwefelsauren Rückstände aus Oelraffinerieen als Conservirungsmittel für Jauchen etc. Petermann (CBl. Agric. **21**, 209) untersuchte Gelatine-Abfälle, welche den zur Herstellung von Gipsabgüssen verwandten Formen entstammen. Dieselben besitzen wegen ihres hohen Stickstoffgehaltes bedeutenden Düngerwert; den Wert des in dem gepulverten Material enthaltenen Stickstoffs schätzt Verf. per kg auf 80 bis 90 Pf.

Analytisches. de Koninck und Nihoul (Z. anal. Chem. **31**, 81) bestimmen die Nitrate durch Zersetzung derselben mit überschüssiger Salzsäure, indem sie einen Salzsäurestrom in die die abgewogene Menge Nitrat enthaltene wässrige Lösung leiten und unter Erhitzen das nach der Gleichung: $3\,HCl + HNO^3 = NO + 2\,H^2O + 3\,Cl$ gebildete Chlor mittelst eines Stromes

[1]) Techn. chem. Jahrb. **13**, 443.

von Kohlensäure durch in zwei hinter einander geschalteten Volhard'schen Condensatoren befindliche Jodkaliumlösung leiten. Durch Bestimmung des in Freiheit gesetzten Jods mit einer titrirten Lösung von Thiosulfat ergiebt sich die Menge des zu bestimmenden Nitrats, indem man für 3 At. Jod 1 Mol. Salpetersäure in Rechnung bringt. Bei kleinen Mengen von Nitrat verwendet man eine $^1/_{100}$ Normallösung; bei grösseren Mengen, wie 10 mg HNO^3, benutzt man eine $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ Normallösung.

Reverdin und de la Harpe (Z. anal. Chem. **30,** 737) bestimmen die Menge des assimilirbaren Kalkes im Erdboden, indem sie zunächst den Kalkgehalt überhaupt feststellen; hierauf wird die Erde mit einer bekannten Menge titrirter Natriumoxalatlösung in der Wärme digerirt; dann wird der Rückstand abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Etwa ausgeschiedene organische Säuren werden abfiltrirt und die klare Lösung mit Natriumacetat versetzt, worauf der in Lösung verbliebene Ueberschuss des Oxalates mit Calciumchlorid gefällt wird. Das gefällte Oxalat wird abfiltrirt und durch Titriren mit Schwefelsäure und Permanganat bestimmt. Aus dem Ergebnis berechnet man die durch die Erde gebundene Menge Oxalsäure; dieselbe entspricht der assimilirbaren Menge von Kalksalzen.

Jones (Z. anal. Chem. **30,** 206 u. 744) giebt einige Verbesserungen der Glaser'schen[1]) Methode zur Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in Phosphaten an.

Desinfection. Phenolkampher ist ein von Cochran (Pharm. Centr. **32,** 211) dargestelltes Desinfectionsmittel, welches durch Mischen von 1 Tl. Carbolsäure und 3 Tln. Kampher und 24 stündiges Stehenlassen als dicke Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·99 erhalten wird; dasselbe soll sich besonders zur Desinfection der Instrumente eignen, welche gut benetzt, aber nichtangegriffen werden.

Um die als Desinfectionsmittel besonders geschätzten Kresole[2]) und andere höhere Phenole wie Xylenol u. s. w. in wässrige Lösung zu bringen, werden nach von Heyden Nachfolger (D. P. 57842) die Mischungen derselben mit Wasser bezw. Alkohol mit den Alkali- oder Erdalkalisalzen der Benzolcarbonsäuren und Benzolsulfosäuren, der o-Oxybenzolcarbonsäuren und o-Oxybenzolsulfosäuren, der Naphtalincarbonsäuren und Naphtalinsulfosäuren, der o-Oxynaphtalincarbonsäuren und o-Oxynaphtalinsulfosäuren, der Anthracensulfosäuren, der Kresole, Naphtole und höher siedenden Teerphenole versetzt (vergl. Pharm. Centr. **32,** 282).

Hargreaves (Pharm. Centr. **32,** 361) empfiehlt die Chlorphenole und ihre Salze als zuverlässige Desinfectionsmittel. Ein Desinfectionspulver erhält man durch Mischen derselben mit Kalk oder Calciumcarbonat, Sand, Sägemehl, Kochsalz etc. Eine desinficirend oder antiseptisch wirkende Seife wird erhalten, indem man die Chlorphenole oder ihre Salze mit Seife mischt. — Radlauer's Antiseptin (Pharm. Centr. **32,** 499) erweist sich als ein Gemisch von Zinkjodid, Thymol, Borsäure und Zinksulfat. — Bornträger (Pharm. Centr. **33,** 117) empfiehlt eine Mischung aus mit Gips zusammen

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13,** 445. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **13,** 446.

geschmolzenem Nitrit und ebensolchem Natriumbisulfat als Desinfectionsmittel für Abwässer, Cloakenwässer etc.

Als Parakresol wird von Quiriny (Pharm. Centr. **33**, 85) ein wasserlösliches Kresolpräparat, welches stark antiseptisch wirken und neutrale, nicht ätzende und fast vollkommen geruchlose Lösungen geben soll, in den Handel gebracht. Als Quickin wird aus Amerika ein Antisepticum in den Handel gebracht, welches sich als eine Lösung von 1 Tl. Carbolsäure, 0·02 Tln. Sublimat in 1000 Tln. eines Gemisches von Wasser und Weingeist erweist (Pharm. Centr. **33**, 115). — Zur Einführung von Desinfectionsmasse in Spülwasser hat Gappisch (D. P. 60518) eine Vorrichtung angegeben.

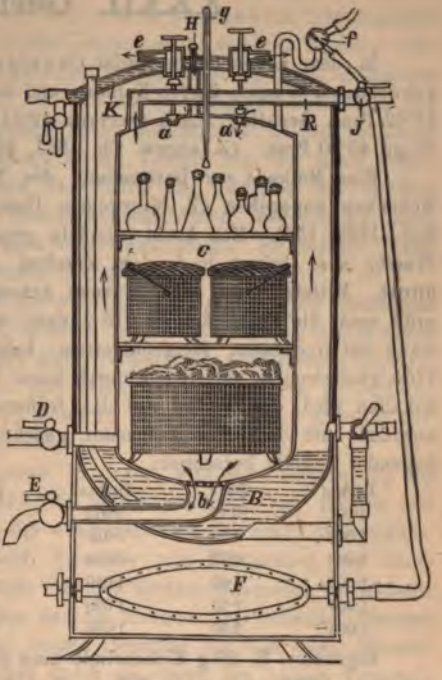
Ein angeblich vom Regen nicht auswaschbares, im Besondern zur Conservirung von Holz bestimmtes Desinfectionsmittel von Raspe (D. P. 59320) besteht aus einer Auflösung eines in Wasser unlöslichen harzsauren Metallsalzes, z. B. von harzsaurem Quecksilber, Kupfer, Mangan, Zink oder Eisen in einer Kohlenwasserstoffe enthaltenden Flüssigkeit, z. B. Paraffinöl, Anthracenöl, Mineralöl oder Teer. Auf je 100 Tle. von letzteren verwendet man etwa $^1/_4$ Tl. harzsaures Quecksilber oder 3 Tle. Kupfer- oder Mangansalz.

Um beim Desinficiren mittelst Wasserdampfes die eine gründliche Desinfection verhindernde Luft aus den zu durchdämpfenden Gegenständen herauszutreiben und den Dampf an ihre Stelle treten zu lassen, wird nach D. P. 61448 (Rohrbeck) der Dampf durch schnell zunehmende oder zeitweise unterbrochene, in dem Durchdämpfungsraum erzeugte Druckänderungen gezwungen, in das Innere der zu durchdämpfenden Gegenstände einzudringen. Die Druckänderungen können mittelst einer Luftpumpe oder einer am Durchdämpfungsapparate angebrachten Kühlvorrichtung bewirkt werden.

Zum Desinficiren mittelst gesättigten Wasserdampfes dient der von Rohrbeck (D. P. 55836) beschriebene Apparat, Fig. 173. Bei demselben steigt der Dampf aus der vom Brenner *F* aus beheizten Flüssigkeit *B*, zwischen dem Mantel des Desinfectionsraums *c* und der Aussenwandung des Apparates empor und kühlt sich an der Kühlfläche *K* ab, bevor er durch die Ventile *a a* in den Desinfectionsraum *c* übertritt. Auf diese Weise wird eine Sättigung des Dampfes erzielt. Zur Beobachtung der im Desinfector *c* herrschenden Spannung und Temperatur ist ein Manometer *f* und ein Thermometer *g* angebracht. Auf diese Weise ist eine Controle darüber, ob der in dem Desinfector arbeitende Dampf thatsächlich gesättigt ist, jeder Zeit möglich. Das Ventil *H* dient dazu, um bei etwa entstandenem Unterdrucke Luft in *c* einzulassen. Die Handhabung des Apparates geschieht in folgender Weise: Nachdem die zu desinficirenden Gegenstände in den Desinfector *c* eingebracht sind, wird durch Oeffnung der Ventile *a a* Dampf in letzteren eingelassen, wobei die in *c* enthaltene Luft durch das Rohr *b* entweicht. Ist die Luft vollständig entfernt, so wird der Hahn *E* geschlossen, und es kann nun die Spannung in *c* beliebig gesteigert werden. Um auch den letzten Rest der Luft aus den zu desinficirenden Gegenständen entfernen zu können, wird der Dampf durch Schliessen der Ventile *a a* abgestellt, Hahn *E* ge-

schlossen, die Heizflamme *F* gelöscht und nun in die Kühlvorrichtung *K* kaltes Wasser eingelassen, um den Dampf zu condensiren. Wird nunmehr von neuem Dampf in den Desinfector *c* eingelassen, so wird bei geöffnetem Hahn *E* der Rest der Luft durch das Rohr *b* entweichen; hierauf wird dann noch einige Zeit bei geschlossenem Hahn *E* mit Ueberdruck desinficirt. Die nach beendeter Desinfection noch erforderliche Trocknung der Objecte wird in der Weise bewirkt, dass die Ventile *aa* geschlossen werden, so dass der Dampf aus den Rohren *c c* nach aussen entweicht. Alsdann werden die Hähne *J* und *D* geöffnet, so dass Luft durch den Desinfector *c* hindurchströmt. Dieselbe wird durch den das Rohr *R* umgebenden Dampf erhitzt, infolge dessen eine baldige Trocknung der Desinfectionsobjecte herbeigeführt wird.

Fig. 173.



Bei dem von Rothe & Co. (Pharm. Centr. **33**, 69) construirten Desinfectionsapparat wird in einem Eisencylinder, welcher mit schlechten Wärmeleitern umgeben ist, ein rotglühend gemachter eiserner Bolzen eingesetzt, worauf der Deckel geschlossen und Wasser auf den glühenden Bolzen fliessen gelassen wird. Der sich plötzlich in grossen Mengen entwickelnde gesättigte Wasserdampf wird in ein als Desinfectionsraum dienendes, mit doppeltem Boden versehenes und oben durch Deckel verschlossenes Fass geleitet.

Dr. Ulrich Sachse.

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1891 die		im Jahre 1890 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Dünger, tierischem, mit Ausnahme von Guano, Knochenasche u. Knochenmehl	51 463	99 135	71 056	63 630
an Guano, mit Ausnahme des mineralischen	624 260	27 011	479 956	28 495

XXXII. Gerbstoffe.

In dem neuen Gerbmaterial Canaigre[1]) und zwar in der bei 100° getrockneten Wurzel, fanden Klinger und Bujard nach Löwenthal's Methode 33·62 Proc. Gerbstoff, nach Gantter 42·14 Proc., auf gewichtsanalytischem Wege 40·80 Proc. (Z. angew. Ch. 1891, **321**, 513.)

Eine Methode zur Bestimmung des Tannin's in Gerbstoffen hat G. Morpurgo angegeben (Z. Nahrungsm. Unters. u. Hyg. **6**, 145; Chem. Z. Rep. 1892, 154). Man kocht die fein gepulverte Substanz wiederholt mit Wasser aus, bringt nach dem Erkalten auf ein bestimtes Volumen und filtrirt. Mittelst eines sehr genauen Aräometers (bis zur vierten Decimale) prüft man die Flüssigkeit bei 15°, dann wird zum Sieden erhitzt und allmälig mit trockenem, feingepulvertem, kohlensaurem Blei versetzt, bis ein Flüssigkeitstropfen mit Eisenchlorid keine Färbung mehr giebt. Nach dem Erkalten wird die Lösung auf das frühere Volumen gebracht, filtrirt und nochmals mit dem dem Aräometer geprüft. Der Procentgehalt wird nach folgender Tabelle berechnet:

Dichte	Proc.	Dichte	Proc.	Dichte	Proc.
1·001	0·25	1·012	3·00	1·028	7·0
1·002	0·50	1·014	3·5	1·0365	8·0
1·003	0·75	1·016	4·0	1·0405	9·0
1·004	1·00	1·019	4·75	1·0445	10·0
1·006	1·50	1·020	5·00	1·063	15·0
1·008	2·00	1·024	6·00		

Ergeben z. B. 20 g Eichenrinde nach dem Auskochen 200 cbcm Flüssigkeit von 1·012, so waren 3 Proc. Gerbsäure und andere Substanzen in Lösung. Nach der Fällung mit kohlensaurem Blei zeigte das Aräometer 1·008. Demnach belief sich die nicht tanninhaltige Substanz auf 2 Proc. Die Differenz ergiebt 1 Proc. Gerbsäure. Um zuverlässige Resultate zu erzielen, darf das Bleicarbonat nicht im Ueberschuss angewendet werden, da nach der Gerbsäurefällung auch andere Substanzen, Farbstoffe, Pflanzensäuren u. s. w. abgeschieden werden.

A. Huillard in Paris verwendet zum Entfärben und Klären von Gerbextracten Strontiumverbindungen, vornehmlich SnO, $Sn(OH)^2$ und auch $SrCO^3$. Die färbenden Verunreinigungen werden angeblich dadurch besonders rasch ausgefällt. Ein Ueberschuss des Fällungsmittels wird genau durch Schwefelsäure beseitigt. (D. P. 62454.)

Ein von Pujos in Paris angegebenes Gerbverfahren beruht auf der Anwendung von gerbsäurehaltigen Brühen, in welchen zunächst alle Gerbsäure an Ammoniak gebunden und darauf durch Zerlegen des Ammoniaksalzes mit Schwefelsäure wieder frei gemacht worden ist. Auf diese Weise soll die Gerbsäure rascher und intensiver auf die Haut einwirken. (D. P. 57325.)

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 446.

Nach Starck & Co. in Mainz (D. P. 59721) bestreut man die frischen oder nur leicht angegerbten Häute mit reinem trockenem Tanninpulver und verreibt dasselbe mit den Händen, worauf es in wenigen Stunden vollständig in das Innere der Häute einzieht, während das in ihnen enthaltene Wasser auf die Oberfläche tritt, so dass beim folgenden Aufstreuen das trockene Tannin sich in eine breiige Masse umwandelt. Dieses Verfahren wiederholt man so oft, bis diejenige Menge Tannin von der Haut aufgenommen worden ist, welche etwa der Hälfte des Gewichts des fertigen Leders entspricht, was bei den dicksten Ochsenhäuten in 8 bis 10 Tagen und bei Kalbleder in 3 bis 5 Tagen einzutreten pflegt. In gleicher Weise können Pelzfelle von der Fleischseite aus gegerbt werden.

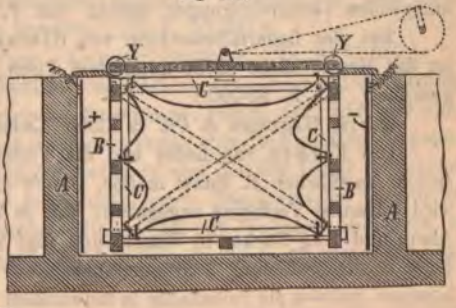
Nach Zölffel ist der in Algarobilla, den Früchten von *Caesalpina brevifolia*, enthaltene Gerbstoff ein Gemisch von einem Dextrose-Glucosid der Gallusgerbsäure (8—10 Proc.) und einer zuckerfreien Gerbsäure $C^{14}H^{10}O^{10}$, welche sich leicht in Ellagsäure und Wasser spaltet. Diese Ellaggengerbsäure ist bereits früher von Löwe in Myrobalanen und Dividivi aufgefunden worden. (Arch. Pharm. **229**, 123).

Im D. P. 56948 von C. Pieper in Berlin wird eine Abänderung der rotirenden Trommel des D. P. 41516[2]) zur Behandlung von Häuten mit Gerbflüssigkeit unter Mitwirkung des elektrischen Stromes beschrieben. Die Trommel wird so eingerichtet, dass die zum Einspannen der Häute dienenden Stangen mit dem einen Pol der Elektricitätsquelle in leitende Verbindung geraten, sobald sie aus der die Trommel nur teilweise füllenden Flüssigkeit heraustreten. Die Zu- bezw. Ableitung der Luft (Gas, Dämpfe) und der betr. Flüssigkeit geschieht durch ein durch den hohlen Trommelzapfen gestecktes Rohr; dasselbe ist durch eine Längsscheidewand in zwei Räume geteilt, wovon der eine sich in ein nach oben gerichtetes abnehmbares Luft- (Gas-, Dampf-) Rohr und der andere sich in ein nach unten gerichtetes abnehmbares Flüssigkeitsrohr fortsetzt.

Eine Zusammenstellung der über Gerbung mit Hülfe von Elektricität gemachten Angaben bringt W. Eitner im Gerber 1891, 27.

Groth in London beschreibt im D. P. 61482 eine Vorrichtung zum Gerben mit Bewegung der Häute. Die auf beiden Seiten mit Häuten bespannten Rahmen *C* werden in ein Gestell *BB* eingesetzt, welches in das die Gerbbrühe aufnehmende und keinerlei Bewegung erfahrende Gefäss

Fig. 174.



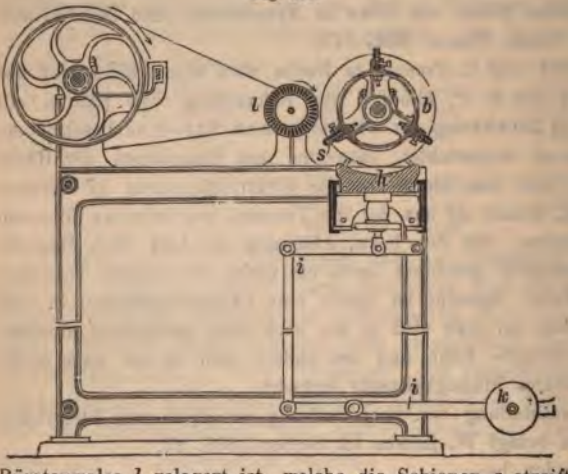
[1]) Techn.-chem. Jahrb. 10, 434.

A in der Art eingehängt ist, dass oben in den Gestellseiten *B* gelagerte Rollen *Y* Stützung auf Laufschienen finden, die auf dem Gefäss *A* befestigt sind. Das Gestell *BB* ist an eine zur Erzeugung von hin- und hergehender Bewegung geeignete Vorrichtung angeschlossen, z. B. mit einem Kurbelmechanismus verbunden. Wird in letztere Vorrichtung Bewegung eingeleitet, so werden die Häute in der Gerbbrühe hin- und herbewegt, so dass diese jede Haut auf beiden Seiten bespülen kann, an letzterer also ein beständiger Wechsel der Brühe unterhalten wird. Anstatt die Häute auf besondere Rahmen, wie *C*, zu spannen, kann man sie auch unmittelbar im Gestell *BB* selber unter Befestigung an dessen Seiten einspannen.

C. Deninger in Lorsbach im Taunus. Ausreck- und Auswaschmaschine für Felle. (D. P. 61909.) Potelunn & Cie in Paris. Maschine zum Bearbeiten von Leder. (D. P. 56729.) Martin in Paris desgl. (D. P. 57389.)

A. Flesch in Brünn hat folgende Lederglättmaschine construirt.

Fig. 175.



Das Glätten des auf den Tisch *h* gelegten Leders geschieht durch die hornarmirten Schienen *s* der rotirenden Trommel *b*. Der Tisch *h* ist ausgehöhlt und durch ein mit Gewicht *k* beschwertes Balancirhebelwerk *i* heb- und senkbar eingerichtet, während hinter der Trommel *b* eine Bürstenwalze *l* gelagert ist, welche die Schienen *s* streift und von den sich anlegenden Verunreinigungen befreit. (D. P. 55977.)

Bei der Lederfalzmaschine von Hartmann und Thomson in Offenbach ist das Messer nicht mehr unter dem Tisch, sondern über demselben angeordnet. (D. P. 60000.)

Rotté, Gauthier & Cie in Blois. Lederstreckmaschine. (D. P. 57576.)

Das Färben von Leder und die Vorbereitung des letzteren dazu bespricht ausführlich E. Shaw in Soc. Dyer's and Col. **7**, 152. Für Krapprot wird folgendes Verfahren angegeben: Für je 10 bis 12 Felle löst man 5·8 kg Alaun und 1 kg Zucker in Wasser und fügt 2 l Alkohol zu, worauf man die Felle in dieser Lösung 2 Stunden behandelt. Ehe die Felle in diese Beize kommen, müssen sie vollständig in lauwarmem Wasser genetzt und mit Wasser gewaschen werden, worauf sie eine Schwefelsäurepassage (1 in 60 Wasser)

durchmachen und abermals gewaschen werden. Aus der Beize werden die Felle schwach ausgerungen, in Wasser gespült und im Schatten getrocknet. Nachdem sie teilweise getrocknet sind, kommen sie nochmals zurück in das Bad, dem 1 l Alkohol und warmes Wasser zugegeben wurde. Sie verbleiben hierin unter öfterem Umarbeiten ca. 1 Stunde. Nachdem die Felle durch wiederholtes Ausringen und abermaliges Zurückbringen ins Bad vollständig durchdrungen sind, legt man sie in Haufen und lässt sie so 2—3 Stunden liegen. Die so präparirten Felle bekommen noch eine Beizung, bestehend aus einem Gemisch von 10 l des vorhergehenden Mordants mit $^1/_2$ l Zinncomposition und 90 l Wasser. Die Felle werden in dieser Mischung noch 1 Stunde behandelt, dann wird zuerst im Schatten getrocknet und nachehr im Raume bei 33° C., wo die Felle mindestens 12 Stunden verbleiben. Wenn trocken, wird in kaltem Wasser gespült. Man präparirt nun das Krappbad, indem man 4 kg guten Krapp und 180 l Wasser in einen Kessel giebt, den man so langsam erhitzt, dass er erst nach 5—6 Stunden 50° hat. Die Felle werden dann in kaltes Wasser geworfen und nach wiederholtem Waschen getrocknet. Um dem Leder Glanz zu geben, bringt man es in ein Bad, bestehend aus 120 l Wasser $^1/_4$ l Alkohol + 0·16 l Olivenöl. In dieser Mischung muss man die Felle ordentlich durchnehmen, dann spülen und trocknen. Weichheit wird den gefärbten Fellen gegeben, indem man dieselben mit einer Mischung von 100 Eidottern und ca. $^1/_2$ kg Alaun nebst der nötigen Menge Wasser behandelt, dann trocknet und mit dem Falzbein ausstreckt. Alizarinfarben hält der Verf. für nicht geeignet, weil sie zur Lösung eines Alkalis bedürfen und zur Fixirung eine zu hohe Temperatur beanspruchen. (Nach Chem. Z. Rep. 1892, 26.)

Freudenberg in Weinheim hat ein Verfahren zum Schleifen von trockenem gefettetem Leder angegeben. Die Mantelfläche des Schleifsteins ist mit Rinnen versehen. (D. P. 56783.)

Kopp in Pirmasens imprägnirt Leder zunächst mit einem an der Luft verharzenden, mit borsaurem Mangan und gebranntem Alaun versetzten Oel (Leinöl) und überzieht dasselbe darauf mit einer alkoholischen Harzlösung. Es verharzt infolge dessen nur ein Teil des Firnisses, während der andere in einem zähen, halbflüssigen Zustande verbleibt und dem Leder eine gewisse Geschmeidigkeit bewahrt. (D. P. 58040.)

Skucek und Jelen in Prag. Lederfärbmaschine. (D. P. 57590.)

Knabe in Osterwieck bewirkt das Färben von Leder durch Reibung und unter Benutzung einer geringen Farbmenge, indem das Leder auf einer rotirenden Unterlage angeordnet wird, auf welcher eine die Farbe empfangende, auf ihrem Umfange gleichmässig verteilende und an das Leder abgebende Walze sich bewegt, indem sie gleichzeitig rotirt. Die Farbwalze besteht aus einem Cylinder von fein gelochtem Blech, der mit Wollstoff überzogen ist und als Achse eine hohle, zum Einleiten der Farbe bestimmte Welle hat. (D. P. 57714.)

A. Knorre in Wandsbeck gewinnt ein Düngemittel aus den Abfällen

der Kalkwerkstätten der Gerbereien. Dieselben werden getrocknet und fein vermahlen (D. P. 57425). Nach dem Zusatz 59957 wird der Kalk darin zunächst durch Schwefelsäure neutralisirt.

Barton in Cleveland, Ohio, stellt aus Lederabfällen Fussboden-, Wand- und Deckenbelag her. Die gepulverten Lederabfälle werden mit Leinöl, gebranntem Kalk, einem Farbstoff und event. mit einer aus Harz und 10 Proc. Petroleum zusammengesetzen Masse behandelt, und die auf diese Weise erhaltene Mischung wird zwischen Eisen- und Stahlwalzen auf Jute oder Leinwand gepresst. (D. P. 60015.)

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1891 die		im Jahre 1890 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Holzborke und Gerberlohe; zerkleinertes, nicht ausgelaugtes Quebrachoholz	955 777	24 212	1 053 409	31 803
„ Leder	45 518	38 800	51 568	38 114

XXXIII. Organische Säuren.

Formaldehyd wird von A. Trillat (Franz. P. 216638; C. r. **114**, 1278; **115**, 290) zur Conservirung organischer Producte empfohlen; es soll an Wirkung das Quecksilberchlorid übertreffen, sodass eine Lösung von $^1/_{2000}$ bis $^1/_{25000}$ zur Anwendung kommen kann. — Chlormethylalkohol, $CH^2Cl \cdot OH$, und Oxychlormethyläther, $O<\begin{matrix}CH^2Cl\\CH^2OH,\end{matrix}$ stellen Mercklin und Lösekann (D. P. 57621) durch Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Formaldehydlösungen und fractionirte Destillation des Reactionsproductes dar.

G. Tolomei (Staz. sperim. agric. ital. **20**, 380) ermittelte, welchen Stralen des Sonnenlichtes die hemmende Wirkung auf die Essiggärung zukommt; die Entwickelung des *Mycoderma aceti* wird nur durch die chemisch wirksamen Stralen gehindert; nach deren Auslöschung geht die Essiggärung wie im Dunkeln vor sich.

Zur Erzeugung hochprocentiger Essigsäure wird nach L. Rohrmann (D. P. 61754) die unreine rohe Essigsäure in Dampfform in einen Lunge-Rohrmann'schen Plattenturm, der mit einem Wärmeschutzmantel umhüllt ist, geleitet. Unter Vermeidung der Abkühlung kommen die Dämpfe im Gegenstrom mit wasserentziehenden und oxydirend auf das Empyreuma der Säure einwirkenden Mitteln (Schwefelsäure, Chlorcalcium oder Chromsäure) in innige Berührung. Die so gereinigte Essigsäure wird in einer gewöhnlichen Kühlschlange condensirt.

Zur Darstellung von Methyl- und Aethylphenacetin werden

nach Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (D. P. 57337) p-Methyl- oder p-Aethylphenetidin durch Behandlung mit Essigsäure, Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid acetylirt. — Bei der Darstellung von Methyl- und Aethylphenacetin aus der Dinatriumverbindung des p-Acetylamidophenols[1]) kann nach Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (D. P. 57338) die Zersetzung der letzteren, wie durch Jodäthyl, auch durch Bromäthyl und durch Chloräthyl bewirkt werden. — Methylphenacetin bildet sich in analoger Weise auch aus p-Acetylamidophenol, Natrium und Methylhaloid. — J. D. Riedel (D. P. 58409) stellt ein Jodderivat des Phenacetins (Jodophenin) dar, indem er eine Phenacetinlösung in Gegenwart von Säuren, besonders Salzsäure, mit einer Jodlösung versetzt. Das Jodphenacetin scheidet sich in braunen Nadeln ab und wird durch Umkrystallisiren aus Essig in grossen, grünrot schillernden Säulen erhalten. Nähere Angaben über Darstellung, Eigenschaften, Constitution und Wirkung des Jodophenins macht L. Scholvien (Ber. d. pharm. Gesellsch. **1**, 142); über die Prüfung des Phenacetins berichtet derselbe (Ber. d. pharm. Ges. **1**, 120, 149). — Das Phenacetin unterscheidet sich nach W. Autenrieth u. O. Hinsberg (Arch. Pharm. **229**, 456) von anderen Antipyreticis scharf durch sein Verhalten gegen 10- bis 12-proc. Salpetersäure, indem es dabei in eine Nitroverbindung (Mononitrophenacetin) vom Schmp. 103° übergeht.

B. Philips (D. P. 51597) acetylirt unsymm. Methyl- bezw. Aethylphenylhydrazin mittelst Essigsäureanhydrids, Eisessigs oder Acetylchlorids. A. Michaelis (D. P. 51964) bewirkt die Acetylirung des Aethylenphenylhydrazins (aus Aethylenbromid und Natriumphenylhydrazin) durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid; das Acetyläthylenphenylhydrazin schmilzt bei 222°. — Aethylenphenylhydrazinbernsteinsäure wird durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Aethylenphenylhydrazin und Bernsteinsäureanhydrid dargestellt; Schmelzp. 203°; beide Körper sind Antipyretica.

Glycocollderivate (Glycocollanilid, o-toluid, m-toluid und p-toluid; Glycocoll-o-anisidin, m- und p-Anisidin; Glycocoll-o- und p-phenetidin, Glycocolldiphenylamin) stellt man nach dem Verfahren von W. Majert (D. P. 59121) dar, indem man auf Chlor- oder Bromacetanilid, Chlor- oder Bromacettoluid u. s. w. Ammoniak (wässerig oder alkoholisch) bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lässt. Lässt man statt des Ammoniaks eine wässerige oder alkoholische Dimethylaminlösung auf Chlor- oder Bromacetanilid oder auf Chlor- oder Brom-acetphenetidin unter gleichen Bedingungen einwirken, so erhält man Dimethylglycocollanilid und Dimethylglycocoll-p-phenetidin. Nach einem anderen Vorschlage (D. P. 59874) werden die salzsauren Salze der Glycocolläther oder des Glycocollamids mit primären aromatischen Aminen 5—6 Stunden auf 130°—150° erhitzt. Die Reaction vollzieht sich unter Entwickelung von Alkohol oder Ammoniak. Aus der verdünnten sauren Reactionsflüssigkeit wird, nach dem Abtreiben des unver-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 453.

änderten aromatischen Amins mit Wasserdampf, das Glycocollamin mit überschüssigem Ammoniak gefällt. Dargestellt wurden so: Glycocollanilid, o-, m-, p-toluid, Glycocoll- o, -m, -p-anisidin, Glycocoll- o-, m-, p-phenetidin.

Ueber die technische Verwertbarkeit der Fitz'schen Methode (Ber. **11**, 52) zur Gewinnung von Buttersäure und über die Herstellung von Reinculturen des Bacillus subtilis berichtet L. Lederer (Ch. Ztg. **16**, 252). α-Brombuttersäure, Mono- und Dibromessigsäure und α-Brompropionsäure stellte Genvresse (Bull. soc ch. [3], **7**, 364) dar, indem er auf siedende Buttersäure, Essigsäure, Propionsäure in Gegenwart von Schwefel wenig mehr als die theoretische Menge Brom einwirken liess.

Ueber die Addition von Natriumacetessig- und Natriummalonsäureäthern zu den Aethern ungesättigter Säuren berichten A. Michael und O. Schulthess (J. prakt. Chem. **45**, 55).

Glycolsäure stellt H. G. Colman (Ch. News **65**, 214) in 85 proc. Ausbeute her durch 24—30stündiges Kochen einer concentrirten Kaliumchloracetatlösung unter Rückfluss. Nachdem das aus einer Lösung von Glycolsäure und Kaliumchlorid bestehende Reactionsproduct unter vermindertem Druck destillirt worden, wird der Rückstand mit Aceton aufgenommen, vom Chlorkalium abfiltrirt und die Glycolsäurelösung zur Krystallisation eingeengt.

Aehnlich wie Aceton durch nascirenden Wasserstoff in Pinakon umgewandelt wird, lässt sich nach P. Genvresse (C. r. **114**, 555) aus Glyoxylsäure, COH·COOH (1 Tl.), durch Behandeln mit Zink (2 Tle.) und Essigsäure (3 Tle.) Traubensäure gewinnen.

Abkömmlinge der Palmitinsäure beschreiben C. Hell u. Chr. Jordanoff (Ber. **24**, 936, 987); zur Darstellung der Palmitinsäure wird das japanische Wachs empfohlen. — Durch Nitriren von Stearinsäure erhielten A. Claus u. O. Pfeiffer eine starke zweibasische Säure, die Isonitro-Stearinsäure, $C^{18}H^{35}(NO^2)O^2$.

Glyceride aromatischer Säuren stellt P. Fritsch dar (D. P. 58396; s. S. 306). Schmitz u. Tönges (D. P. 60579) Oxyfettsäuren (S. 306).

Acetondioxalsäureäther, Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning (D. P. 57648). Nach dem im D. P. 40747 beschriebenen Verfahren können in das Aceton, durch Behandlung mit Säureäthern und Natriumäthylat bezw. metallischem Natrium, auch zwei Säureradicale eingeführt werden, wodurch Verbindungen vom Typus: $CO < \begin{matrix} CH^2 \cdot CO \cdot R \\ CH^2 \cdot CO \cdot R \end{matrix}$ entstehen, welche durch wasserentziehende Mittel (Erwärmen mit rauch. Salzsäure) in Pyronderivate: $CO < \begin{matrix} CH{=}C \cdot R \\ \\ CH{=}C \cdot R \end{matrix} > O$ übergehen. So geben Aceton, Oxaläther und Natriumäthylat den Acetondioxaläther (Xanthochelidonsäureäther): $CO < \begin{matrix} CH^2 \cdot CO \cdot COO \cdot C^2H^5 \\ CH^2 \cdot CO \cdot COO \cdot C^2H^5 \end{matrix}$, Schmp. 103—104°, welcher beim Ein-

dampfen mit rauch. Salzsäure in Chelidonsäure: $CO<\begin{matrix}CH=C-CO^2H\\ \\ CH=C-CO^2H\end{matrix}>O$ über-

geht. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung des Xanthochelidonsäureäthers kann Chelidonsäureäther gewonnen werden. Es empfiehlt sich, zur Ausführung der erwähnten Methode zunächst in der im D. P. 43847 angegebenen Weise das Natriumsalz des Acetonmonoxaläthers, $CH^3 \cdot CO \cdot CH(Na) \cdot CO \cdot COOC^2H^5$, darzustellen, auf dieses in der Wärme Oxaläther und Natriumäthylat einwirken zu lassen und das Reactionsproduct durch Eintragen in Salzsäure zu zersetzen. Der sich dabei krystallinisch abscheidende Acetondioxaläther wird in rauch. Salzsäure gelöst, auf dem Wasserbade eingedampft und die hinterbleibende Chelidonsäure aus heissem Wasser umkrystallisirt. Der Acetondioxaläther soll als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Pyrazolon-, Pyron- und Pyridinkörpern dienen. Mit Hydrazinen erhält man Pyrazolone, mit wasserentziehenden Mitteln Pyrone, mit Ammoniak und Ammoniakderivaten Pyridone.[1])

Zur Bestimmung von Phenol empfiehlt R. Bader (Z. anal. Ch. 1892, 58), die Lösung mit Normal-Natronlauge mit sym. Trinitrobenzol als Indicator bis zur rötlichgelben Färbung zu titriren. L. Carré (C. r. **113**, 139) vergleicht zu gleichem Zweck die durch Erhitzen der Phenollösung mit Salpetersäure entstandene Färbung mit der von gleichbehandelten bekannten Lösungen.

Dijodthioresorcin, welches als Trockenantisepticum das Aristol übertreffen soll, wird von M. Lange (D. P. 58878) durch Einwirkung von Jod auf die Lösungen von Thioresorcin in Alkalien oder Alkalicarbonaten dargestellt.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. haben ihr Verfahren, durch Einwirkung von Jod und Alkali auf Phenole jodirte Phenole darzustellen, auf andere substituirte Kresole angewandt und folgende neue Jodderivate dargestellt: Methyl-o-kresoljodid, Aethyl-o-kresoljodid, n-Propyl-m-kresoljodid, n-Propyl-o-kresoljodid, Isoamyl-o-kresoljodid, Isoamyl-m-kresoljodid. Dieselben sollen ebenso wie „Aristol" (Thymoljodid) zu pharmaceutischen Zwecken Verwendung finden. Die als Ausgangsmaterial dienenden alkylsubstituirten Kresole wurden durch Erhitzen mit den betreffenden Alkoholen unter Zusatz von Chlorzink auf 180—200° erhalten. (D. P. 61575.)

Dijodguajacol wurde von M. Vicario (Rep. Pharm. **48**, 56) durch Behandeln von Guajacolnatrium mit wässriger Jodkaliumlösung dargestellt.

Haarmann und Reimer (D. P. 57808) stellen Isoeugenol dar, indem sie Eugenol (500 g) entweder in einer Lösung von höher als 95° siedenden Alkoholen (Amylalkohol 2500 g) mit Alkalihydrat (1250 g KOH) bei gewöhnlichem Druck zum Sieden (16—24 Stunden) erhitzen oder es mit methyl-

[1]) Siehe auch Claisen, Techn. chem. Jahrb. **13**, 454. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **12**, 429; **13**, 456.

oder äthylalkoholischer Alkalilauge unter stärkerem Druck bei 130—140° digeriren. Die monomolecularen Säurederivate des Isoeugenols, welche zur Fabrikation des Vanillins verwendet werden sollen, werden durch Erhitzen des Isoeugenols mit den Anhydriden der Säuren oder Schütteln seiner alkalischen Lösung mit Säurechloriden dargestellt. Erhitzen des Isoeugenols mit den Chloriden der organ. Säuren liefert stets polymere Producte.

Ein Verfahren von Dr. F. von Heyden Nachf. (D. P. 58129) zur Herstellung von geruch- und geschmacklosen, neutralen, die Schleimhäute nicht angreifenden Stoffen aus Menthol (oder Pfeffermünzöl), den Borneolen (oder Campher), Carvacrol, Guajacol, Creosol, Eugenol und Gaultheriaöl besteht in der Ueberführung dieser hydroxylhaltigen Körper in die Carbonate bezw. Carbamate derselben. Die Carbonate werden durch Einwirkung von 1 Mol. Phosgen (gasförmig oder gelöst) entweder auf 2 Mol. der betreffenden hydroxylhaltigen Stoffe bei erhöhter Temperatur erhalten ($2\,XOH + COCl^2 = \frac{XO}{XO}\!>\!CO + 2\,HCl$) oder auf 2 Mol. eines trocknen oder gelösten Salzes dieser Stoffe. Die Carbamate entweder durch Einwirkung von 1 Mol. Chlorkohlensäureamid auf 1 Mol. der betreffenden Körper oder eines ihrer Salze: $XOH + ClCO(NH^2) = (XO)CO(NH^2) + HCl$, oder durch Einwirkung von 1 Mol. der betreffenden hydroxylhaltigen Körper oder eines ihrer Salze auf 1 Mol. Phosgen und darauf folgende Behandlung mit Ammoniak:

1) $XOCl + COCl^2 = (XO)COCl + HCl$;
2) $(XO)COCl + 5NH^3 + (XO)CO(NH^2) + NH^4Cl$.

Wie die genannten Phenole wird auch das Kreosot (D. P. 60716) vorteilhaft in Form seines Carbonates in der Therapie angewandt. Statt in die Carbonate kann man die erwähnten Körper auch durch Behandlung mit Chlorameisensäureester in alkalischer Lösung in die Alkylcarbonate überführen, meist Flüssigkeiten, welche sich besonders zu Injectionen eignen. Dargestellt wurden methyl- und äthylkohlensaures Eugenol, Guajacol, Kreosol, Carvacrol, Gaultheriaöl und die Ester der Salicylsäure. Nach den angegebenen Verfahren wurden ferner (D. P. 61848) aus dem Isoeugenol erhalten: i-Eugenolcarbonat (Schmelzp. 112—113°), i-Eugenolmethylcarbonat (Siedep. 285—287°), i-Eugenoläthylcarbonat (Siedep. 338—342°),

H. Häble (D. P. 60637) erhielt gebromte p-Oxybenzoësäuren in glatter Weise entgegen anderen Angaben durch directe Einwirkung von Brom auf p-Oxybenzoësäure oder deren Alkylester in Eisessig oder in alkalischer

M. von Nencki und F. von Heyden Nachf. (D. P. 57941) stellen neue Salole dar, indem sie bei dem Verfahren des D. P. 46756[1]) zur Herstellung von salicylsaurem Guajacol die Salicylsäure durch o-, p- oder m-Kresotinsäure, oder durch p-Oxybenzoësäure, Benzoësäure, Anissäure oder p-Aethoxybenzoësäure, und das Guajacol durch Kreosol ersetzen.

Zimmtsäure-Guajacolester (Styracol), welcher als Ersatz für

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 12, 431.

Guajacol, Peru- und Tolubalsam in der Medicin dienen soll, stellt Firma Knoll & Co. (D. P. 62176) dar durch Erwärmen gleicher Mol. Guajacol und Zimmtsäurechlorid, oder durch Einwirkung von Guajacol auf Zimmtsäure bei Gegenwart von Phosphorpentachlorid, -oxychlorid, Sulfurylchlorid, Kohlenoxychlorid oder sauren Alkalisalzen (D. P. 38973).

Nach P. Ernert (D. P. 62276) liefert Salicylsäure schon beim Erhitzen für sich auf 160—240° Salol, wenn während des Erhitzens das entstehende Wasser entfernt und Luftzutritt möglichst verhindert wird. 2 kg Salicylsäure geben 1·4 bis 1·5 kg Salol. (Vgl. Graebe und Eichengrün, Ann. **269**, 323.)

Salophen $C^6H^4<\begin{matrix}NH\,CO\,CH^3\\O\,CO\,C^6H^4OH,\end{matrix}$ wird von F. Goldmann (Pharm. Z. 1891, 773) als Ersatzmittel für Salol, welches durch die Abspaltung von Phenol bisweilen Vergiftungen herbeigeführt hat, empfohlen. Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. stellen das Salophen dar, indem sie p-Nitrophenol mit Salicylsäure esterificiren, den entstandenen Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure reduciren und die erhaltene Amidogruppe acetyliren. — Saliphen (Salicylphenetidin) ist nach A. Scholvien (Ph. Z. 1891, 775) eine unwirksame Substanz.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. (D. P. 62533) stellen Salicylsäureacetylamidophenylester (Acetylamidosalol),

$$C^6H^4(OH)\cdot COO\cdot C^6H^4\cdot NH\cdot COCH^3$$

in folgender Weise dar: 400 g des Salicylsäurenitrophenylesters, welcher durch Einwirkung wasserentziehender Mittel auf ein Gemisch von Salicylsäure und p-Nitrophenol entsteht, werden in eine Mischung von $1^1/_2$ kg rauch. Salzsäure, 1 kg Alkohol und $^1/_2$ kg Zinn eingetragen. Sobald die Nitroverbindung vollständig in Lösung gegangen ist, wird der Alkohol verdampft und Salzsäure hinzugefügt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Chlorzinndoppelsalz des Salicylsäureamidophenylesters in farblosen Nadeln ab. Abfiltrirt und in heissem Wasser gelöst, wird dasselbe durch Schwefelwasserstoff zersetzt, aus der Lösung der Salicylsäureamidophenylester durch Zusatz von Soda ausgefällt. Die Acetylirung geschieht mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid.

Zur Darstellung von salicylsaurem Wismut von der Zusammensetzung $Bi(C^7H^5O^3)^3 + 4\,H^2O$ stellte H. Causse (C. r. **112**, 1220) eine neutrale Lösung von Wismut in der Weise her, dass er eine concentrirte salzsaure Wismutlösung in gesättigte Salmiaklösung goss und mit einer Lösung von Ammoniak in conc. Salmiaklösung neutralisirte. Durch Natriumsalicylat in concentrirter Salmiaklösung wird hieraus das salicylsaure Wismut gefällt. Fällt man eine concentrirte, kochsalzhaltige Wismutnitratlösung mit einer kochsalzhaltigen basischen Natriumsalicylatlösung, so entsteht $C^7H^5(BiO)O^3 + H^2O$. (C. r. **113**, 547.)

Zur Gewinnung und Reinigung von Tannin werden nach J. D. Riedel (D. P. 57634) die zur Anwendung kommenden Rohmaterialien zunächst durch Behandlung mit Lösungsmitteln, welche Tannin nicht lösen (Schwefelkohlen-

stoff, Amylalkohol, Benzol, Chloroform etc.) von Harz, Wachs, Fetten und Chlorophyll befreit, das Tannin alsdann durch Wasser extrahirt. Die wässrige Lösung wird durch beschleunigtes Dialysiren von krystallisirenden Substanzen, (Gallussäure, Oxalsäure) befreit und aus der dialysirten Lösung durch Eindampfen das Tannin rein erhalten. — Ueber die Gerbsäure des Eichenholzes berichtet C. Böttinger (Ann. **263**, 108); über die Ellagsäure berichten G. Goldschmidt und R. Jahoda (Monatsb. f. Ch. **13**, 49). — E. Heckel und Fr. Schlagdenhauffen (C. r. **114**, 1291) haben neue Beiträge über die genetische Beziehung zwischen Harzen und Gerbstoffen der Pflanzen geliefert. — C. Böttinger (Ann. **260**, 337) untersuchte die Oxydation der Gallussäure und berichtet (Arch. Ph. **229**, 439) über Abkömmlinge des Tannins.

Orthooxydiphenylcarbonsäure stellt Dr. F. v. Heyden Nachf. (D. P. 61125) durch Erhitzen der Alkali- oder Erdalkalisalze des o-Oxydiphenyls mit Kohlensäure unter Druck auf 100—220° dar. Aus der wässrigen Lösung des Reactionsproductes wird die o-Oxydiphenylcarbonsäure mit Salzsäure gefällt. Schmelzp. 180°. Soll als Antisepticum und zur Herstellung von Farbstoffen Verwendung finden. — Zur Darstellung von Anthranilsäure lässt man nach dem Engl. P. 18246 der Amsterdamer Chininfabrik auf Phtalimid (oder Phtalaminsäure) in molecularen Mengen Hypochlorit oder Hypobromit bei Anwesenheit von Alkali oder Erdalkali einwirken.

Trithioessigsäureäthyläther, $CH^3C(SC^2H^5)^3$, welcher durch Einwirkung von Methylchloroform auf Natriumäthylmercaptid entsteht:

$$CH^3CCl^3 + 3\,C^2H^5SNa = CH^3C(SC^2H^5)^3 + 3\,NaCl,$$

geht nach E. Laves (Arch. Pharm. **229**, 448) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung in Triäthylsulfonmethylmethan, $CH^3 . C(SO^2 . C^2H^5)^3$ über.

Ueber die Beziehungen zwischen der chemischen Constitution und der physiologischen Wirkung einiger Sulfone berichtete E. Baumann und A. Kast (Ztschr. phys. Chem. **14**, 52). Will.

XXXIV. Alkaloide.

1. Sauerstofffreie Alkaloide.

Pyridinbasen. Inactives Coniin und Pseudoconhydrin, anscheinend identisch mit der von Merck in *Conium maculatum* aufgefundenen[1]) Base, erhielten C. Engler und F. W. Bauer (Ber. **24**, 2530) bei der Reduction des α-Aethylpyridylketons. — Ueber die Methylirung des Coniins und über n-Methylconiin berichtet M. Passon (Ber. **24**, 1678); über die Einwirkung von p-Chlornitrobenzol, o-Bromnitrobenzol, op-Dinitrochlorbenzol auf Coniin Ecg. Lellmann und R. Just (Ber. **24**, 2104).

A. Pinner und R. Wolffenstein (Ber. **25**, 1428) setzten ihre Unter-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 458.

suchungen über das Nicotin fort. — Eine neue Synthese des Piperidins durch Erhitzen von ε-Chloramylamin,

$$CH^2 < \begin{matrix} CH^2 \cdot CH^2 \cdot Cl \\ CH^2 \cdot CH^2 \cdot NH^2 \end{matrix} = CH^2 < \begin{matrix} CH^2 \cdot CH^2 \\ CH^2 \cdot CH^2 \end{matrix} > NH \cdot HCl,$$

und die Darstellung des letzteren beschreibt S. Gabriel (Ber. **25**, 415). — Ueber Pyridin- und Piperidinbasen der β-Reihe berichtet C. Stöhr (J. pr. Ch. **45**, 20). — Bei der Einwirkung von Ammoniaksalzen auf Glycerin entstehen nach demselben Verf. (J. pr. Ch. **43**, 156) neben Pyridinbasen Homologe des Diamins von der Formel $C^nH^{n-4}N^2$; untersucht wurden $C^6H^8N^2$ und $C^8H^{12}N^2$. — F. Blau (Monatsh. f. Ch. **11**, 330) stellte durch Reduction des von Skraup aus dem Phenantrolin erhaltenen αβ-Dipyridyl das αβ-Dipiperidyl dar. Dasselbe ist nicht identisch mit dem bei der Reduction des Nicotin erhaltenen sog. Dipiperidyl Liebrechts, sodass Nicotin überhaupt kein Dipyridylderivat zu sein scheint.

Pyrazolderivate. Zur Darstellung von Acetylamido-(1)phenyl-(3)-methyl-(5)pyrazolon, (Schmelzp. 220°)

$$\begin{matrix} & N = C - CH^3 \\ & | \quad > CH - COCH^3, \\ C^6H^4(NH \cdot COCH^3) - & N - CO \end{matrix}$$

stellen Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning (D. P. 61 794) durch Nitriren von Methylphenylpyrazolon mit Salpeterschwefelsäure ein Nitroderivat (Schmelzp. 218°) her, welches NO^2 im Benzolkern enthält. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht daraus ein Amidoderivat, das sich durch Essigsäureanhydrid in ein Acetylproduct von hervorragenden antipyretischen Eigenschaften umwandeln lässt; dasselbe enthält zwei Acetylgruppen und hat wahrscheinlich die obige Constitution. — Ueber Nitro- und Nitrosoantipyrin berichtet E. Jandrier (C. r. **14**, 303). — Brühl (Ber. **25**, 395) erhielt aus dem Antipyrin durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure ein Dihydroproduct, $C^{11}H^{14}N^2O$, (Schmelzp. 145°) mit Alkoholcharakter (Pat. angem. von Meister, Lucius & Brüning). Nach L. Knorr und H. Taufkirch (Ber. **25**, 768) ist dieser Körper jedoch nicht als Alkohol, sondern als β-Methylamidocrotonsäureanilid, $CH^3 \cdot C \begin{matrix} \diagup NH \cdot CH^3 \\ \diagdown CH \cdot CO \cdot NHC^6H^5 \end{matrix}$, aufzufassen; er spaltet sich hydrolytisch glatt in Methylamin und Acetessigsäureanilid und lässt sich umgekehrt aus diesen Verbindungen leicht gewinnen. Beim Stehen mit conc. Schwefelsäure geht er in α-Oxylepidin über; diese Aufspaltung zwischen den N-Atomen bestätigt Knorr's Antipyrinformel.

Methylphenylpyrazolcarbonsäure bildet sich nach dem D. P. 59 126, Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, aus Acetondicarbonsäure und Phenylhydrazin unter Austritt von zwei Mol. Wasser, und zwar nur in mineralsaurer (Salzsäure-, Schwefelsäure-) Lösung. — L. Knorr und P. Duden (Ber. **25**, 759) studirten die Einwirkung von ungesättigten Säuren, speciell der Acrylsäurereihe, auf Hydrazine. So condensiren sich Crotonsäure und Phenylhydrazin zu 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon,

$NH - CH \cdot CH^3$
$C^6H^5N - CO$ $> CH^2$, welches durch Oxydation in 1-Phenyl-3-methyl-5-

$N = C \cdot CH^3$
pyrazolon $C^6H^5N - CO$ $> CH^2$, die Muttersubstanz des Antipyrins, übergeht.

Durch Methyliren des Phenylmethylpyrazolidons mit Jodmethyl und Methylalkohol entsteht Phenyldimethylpyrazolidon (Hydroantipyrin)

$CH^3 \cdot N - CH \cdot CH^3$
$C^6H^5 \cdot N - CO$ $> CH^2$, welches durch Oxydation noch nicht in Antipyrin überzuführen war. Nach den Angaben der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning (D. P. 62006) werden zur Darstellung dieses neuen Pyrazolons 50 Tle. Crotonsäure mit 63 Tln. Phenylhydrazin im Oelbad auf ca. 150° erhitzt, bis die Wasserabspaltung aufhört, alsdann wird die Schmelze aus Methylalkohol umkrystallisirt.

C. F. Böhringer & Söhne (D. P. 53834) stellen Dehydromethylphenylpyrazin dar, indem sie das durch Condensation von β-Halogenpropionsäure, bezw. deren Ester und Phenylhydrazin erhaltene Phenylpyrazin $C^6H^5N - CO - CH^2 - CH^2$ mittels schwacher Oxydationsmittel, wie Queck-
$\quad\quad\quad

Amidoproduct (Schmelzp. 80°) verwandelt. Letzteres wird mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid acetylirt. Das o-Oxäthyl-ana-monoacetylamidochinolin schmilzt bei 155°.

Piperazin. Aus dem durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethylenbromid oder -chlorid entstehenden Basengemenge lässt sich das Diäthylendiamin (Piperazin)[1]) bequem trennen, indem man es in seine Nitroverbindung $NO-N<\begin{matrix}CH^2\cdot CH^2\\CH^2\cdot CH^2\end{matrix}>N-NO$ [siehe auch A. Schmidt und Wichmann (Ber. **24,** 3245) und A. Ladenburg (Ber. **24,** 2400)] überführt. Man versetzt nach der Chem. Fabrik auf Actien vorm. E. Schering (D. P. 59222) zu diesem Zwecke eine Lösung der Salze des genannten Basengemenges mit mehr als der theoretischen Menge Nitrit und erwärmt auf 60—70°, wobei sich das Dinitrosopiperazin als blättrige Krystallmasse (Schmelzp. 154°) abscheidet. Durch Behandeln mit conc. Salzsäure oder Reductionsmitteln wird aus letzterer das Piperazin wiedergewonnen (Z. angew. Ch. 1891, 725); aus reinem Salz wird es durch Destillation mit Alkali abgeschieden. — Das Piperazin wird ferner von der Chem. Fabrik auf Actien vorm. E. Schering (D. P. 60547) dargestellt durch Behandeln von Dinitroso-, Dinitro-, Trinitro-, Tetranitro-, Pentanitro-, Hexanitrodiphenylpiperazin und -ditolylpiperazin mit Alkalien, alkalischen Erden oder Gemengen derselben.

2. Sauerstoffhaltige Alkaloide.

Papaveraceenalkaloide. Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureestern auf die K-Verbindung des Morphins erhielten R. Otto und A. Holst (Arch. Pharm. **229,** 618) Morphincarbonsäureester (Methyl-, Schmelzp. 120°; Aethyl-, Schmelzp. 113°) durch Substitution der Chlorkohlensäurereste COOR für K.

Pseudocodein, ein neues Alkaloid, welches E. Merck (Arch. Pharm. **229,** 161)[2]) bei der Darstellung von Apocodein als Nebenproduct erhielt, besitzt die Formel $C^{18}H^{21}NO^3 + H^2O$ (Schmelzp. 178—180°) und liefert gut charakterisirte Salze.

Chinaalkaloide. Chinin ist von Grimaux und Arnaud (C. r. **112,** 774, 1364; **114,** 548, 672) aus dem Cuprein, dessen Methyläther es ist, durch Methyliren mittelst Chlormethyls und Natrium erhalten worden (Ausbeute 78—83 Proc. der theoretischen); bei Anwendung von Jodmethyl entstanden Chininmono- und -dimethyljodid. Aehnlich, wie das Chinin (= Chinomethylin) wurden Homologe desselben dargestellt: Chinoäthylin, $C^{19}H^{21}N^2O\cdot OC^2H^5$, Schmelzp. 160°, durch 12—15stündiges Erhitzen von Cuprein mit Natriumalkoholat und Aethylnitrat auf 95—100°; Chinopropylin, $C^{19}H^{21}N^2O\cdot OC^3H^7$, Schmelzp. 164°; Chino-i-propylin, Schmelzp. 154°; Chinoamylin, Schmelzp. 166·5—167° werden analog dargestellt. — Zur Darstellung von Chinin erhitzt man nach dem Franz. P. 213190 der Société anonyme des Matières color. et Prod. chim. de St. Denis, 3·5 kg Cuprein, 0·250 kg

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13,** 458 — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **13,** 461.

Natrium, 30 kg Methylalkohol und 1 kg Brommethyl 10—12 Stunden im Digestor, entfernt nach dem Abdestilliren des Alkohols das unveränderte Cuprein durch Waschen mit Natron und extrahirt das Chinin mit Aether. Analog werden die Homologen des Chinins dargestellt. — Ueber Cuprein, Chinin und Isocinchonin macht O. Hesse (Ann. **266,** 240) Mitteilungen.

Um reines, von Cinchonidin freies Chininsulfat, welches in dicken schweren Krystallen erhalten wird, als leichte voluminöse Masse zu gewinnen, giebt man nach P. Charles (Bull. s. c. [3], **7,** 108) zu einem Liter der heiss gesättigten Lösung 4 g Ammoniumsulfat in Krystallen, rührt kurze Zeit durch und lässt erkalten.

Ueber Sulfonsäuren einiger Chinaalkaloide berichtet O. Hesse (Ann. **267,** 138); nach demselben Verf. bildet Chinin mit Salzsäure die Salze $C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot HCl + 2\,H^2O$, $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot HCl + 3\,H^2O$ und $C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot 2\,HCl$.

Die Einwirkung von Jodwasserstoff auf die Chinaalkaloide haben Ed. Lippmann und F. Fleissner (Monatsh. f. Ch. **12,** 327, 661; Ber. **24,** 2827), Zd. H. Skraup (Monatsh. f. Ch. **12,** 431), G. Pum (Monatsh. f. Ch. **12,** 582), A. Schubert und Zd. H. Skraup (Monatsh. f. Ch. **12,** 667) studirt. — Zur Darstellung von Methylchinin erhitzte Ed. Lippmann (Monatsh. f. Ch. **12,** 512) das Methylchininiumhydroxyd mit Natronlauge unter Druck auf 140°.

Ueber die Additionsproducte der Alkylcinchonine mit Jodmethyl, die Zersetzung derselben durch Alkalien, sowie speciell über Dimethylcinchonin, $C^{19}H^{20}(CH^3)^2N^2O$, berichten M. Freund und W. Rosenstein (Ber. **25,** 880). — Ueber Isocinchonamin, berichten E. Jungfleisch und E. Leger (C. r. **112,** 942); nach denselben Verf. (C. r. **114,** 1192) bilden sich beim Erhitzen von Cinchonin mit Salzsäure nicht Apocinchonin und Diapocinchonin (Hesse), sondern neben Apocinchonin die Basen Cinchonibin, Cinchonifin, Cinchonigin, Cinchonilin und eine noch wenig untersuchte Base, also dieselben Basen, wie bei Anwendung von Schwefelsäure.

Eine Methode zur Bestimmung der Gesamtalkaloide der Chinarinden wird von W. Haubensack (Schweiz. Wochenschr. Pharm. 1891, 147) beschrieben.

Berberisalkaloide. C. Rüdel (Arch. Pharm. **229,** 631) isolirte aus Berberis aquifolium: Berberin, $C^{20}H^{17}NO^4$, Oxyacanthin, $C^{19}H^{21}NO^3$, und Berbamin, $C^{18}H^{19}NO^3$, welche letzteren beiden homolog, nicht isomer (Hesse) sind. Die Alkaloide sind identisch mit denen aus Berberis vulgaris. — Bei der Oxydation des Berberins entsteht nach R. Mayer (Monatsh. f. Ch. **13,** 344) Berberonsäure und Cinchomeronsäure. Die aus der ersteren beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Essigsäure entstehende Pyridindicarbonsäure $C^7H^5NO^4$ (Beronsäure) ist ebenfalls Cinchomeronsäure. Das Berberin scheint demnach ein Isochinolinderivat zu sein.

Das Verfahren zur Darstellung von Derivaten des Hydrastins und Narcotins von M. Freund und M. Heim (D. P. 58394) bezweckt die Darstellung von Alkylhydrastamiden (Methyl-, Aethyl- und Allylhydrastamid) und von Alkylnarkotamiden (Methyl- und Aethylnarkotamid) aus den ent-

sprechenden Alkylhalogenadditionsproducten der genannten Alkaloide dadurch, dass dieselben in alkoholischer Lösung mit einem Ueberschuss starken, wässerigen Ammoniaks bis zur Abscheidung der Alkylhydrastamide bezw. Alkylnarkotamide erhitzt werden. Die Halogenalkyladditionsproducte der genannten Alkaloide können hierbei mit gleichem Erfolg durch die Alkylhydrastine bezw. den diesen analogen Narcotinverbindungen, ferner durch die Alkylhydrasteïne (Ber. **23,** 408, 412) und die entsprechenden Narcotinverbindungen (Pseudonarcein und Homopseudonarcein, Ann. **247,** 169, 173), desgleichen durch die Alkylhydrastinalkoholate und Alkylnarcotinalkoholate (Arch. Pharm. 1890, 243) ersetzt werden. Wie Ammoniak wirken auch die primären Amine der Fettreihe auf die Alkyladditionsproducte des Hydrastins u. s. w. unter Bildung substituirter Alkylhydrastamide ein. — Beim Erhitzen mit starker Alkalilauge, auch unter dem Einfluss von Säuren, spalten die Alkylhydrastamide und Alkylnarcotamide leicht 1 Mol. Wasser ab und gehen in Alkylhydrastimide und Alkylnarcotimide über, welche als Arzneimittel Verwendung finden sollen.[1])

Strychnosalkaloide. J. Tafel (Ann. **264,** 33; **268,** 229) gelangte durch seine Untersuchungen über die Constitution des Strychnins zu folgenden Ergebnissen: die Hydrate des Strychnins sind isomere Imidosäuren. Das Strychnin selbst ist das innere Anhydrid einer dieser Imidosäuren, der Strychninsäure. In der Gruppe (— CO·N=) des Strychnins haftet der Stickstoff mit einer Valenz an einem Benzolkern. Die Beobachtungen des Verfassers ergeben eine auffallende Analogie der Strychninderivate mit denen des Tetrahydrochinolins, sodass es sehr wahrscheinlich gemacht wird, dass der im Strychnin nachgewiesene Benzolkern einem tetrahydrirten Chinolin angehört.

Solanaceenalkaloide. Im Belladonna-Extract fand L. van Itallie (Apoth. Ztg. **7,** 27) fast kein Atropin, sondern nur Hyoscyamin, welches trotz der verschiedenen Operationen bei der Darstellung des Extracts nicht in Atropin umgewandelt war. — Ueber Atropin und Hyoscyamin berichtet auch W. Schütte (Arch. Pharm. **229,** 492). — In der Mutterlauge von der Atropindarstellung fand E. Merck (Jahresber. Jan. 92, Arch. Pharm. **230,** 134) das von Pesci durch Einwirkung von Salpetersäure auf Atropin erhaltene Apoatropin, $C^{17}H^{21}NO^2$, und wies die Identität desselben mit Hesse's Atropamin[2]) nach. — T. S. Dymond (Chem. Soc. 1892, I. 90) isolirte Hyoscyamin (0·001 Proc.) sowol aus *Lactuca sativa* als *virosa*. — Ueber die Krystallform des Hyoscyamingoldchlorides berichtet J. B. Nagelvoort (Amer. Journ. Pharm. **64,** 118). — Nitroatropin, welches die Nitrogruppe im Benzolkern der Tropasäure und zwar in Para-Stellung enthält, stellten A. Einhorn u. L. Fischer (Ber. **25,** 1390) dar. Bei der Oxydation mit Chamäleon in alkalischer Lösung liefert es p-Nitrobenzoësäure.

Ueber den Nachweis des Atropins in toxikologischen Fällen berichten F. Ciotto und P. Spica (Gazz. ch. **20,** 619).

[1]) Techn.-chem. *Jahrb.* **12,** *438*; **13,** 462. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **13,** 484.

E. Schmidt (Arch. Pharm. **230,** 207) fand, dass die Hyoscinpräparate des Handels im wesentlichen nur aus Scopolamin, $C^{17}H^{21}NO^4$, bestehen und dass diese Base in beträchtlicher Menge auch im Hyoscyamussamen, in gewissen Duboisiablättern, in den Stechapfelsamen und den Belladonnawurzeln vorkommt. Das Scopolamin ist eine tertiäre Base und spaltet sich mit Barytlösung in Scopolin, $C^8H^{13}NO^2$, und Atropasäure, $C^9H^8O^2$; ersteres zeigt in seinen Eigenschaften auffallende Uebereinstimmung mit dem ψ-Tropin Liebermann's (s. nachstehend).

Cocabasen. Nach dem Franz. P. 216368 der Soc. Compagn. Paris. de couleurs d'aniline stellt man Tropin dar, indem man Dihydrobenzyldimethylamin, $C^6H^7CH^2N(CH^3)^2$, durch Salzsäure in Hydrochlorbenzyldimethylamin, $C^7H^{10}Cl \cdot N(CH^3)^2$, überführt. Letzteres geht beim Erhitzen zunächst in Tropidinchlormethylat, $C^7H^{10}N<\begin{matrix}(CH^3)^2\\Cl\end{matrix}$, über, welches sich bei weiterem Erhitzen spaltet in Chlormethyl und Tropidin, $C^7H^{10}NCH^3$; das Tropidin wird durch Kochen mit Natronlauge in Tropin verwandelt, letzteres durch Chloroform ausgeschüttelt. — Untersuchungen über die Constitution des Tropins von G. Merling (Ber. **24,** 3108).

F. Giesel und C. Liebermann (Ber. **24,** 2336, 2587) fanden in einer auf Java cultivirten, schmalblättrigen Cocapflanze ca. 2 Proc. Alkaloide, wovon der Hauptbestandteil unkrystallisirbare Cinnamylverbindungen waren; ein geringer Teil bestand aus Cocain, in beträchtlicher Menge war Cinnamylcocain vorhanden und aus den Mutterlaugen liess sich ein neues Nebenalkaloid, das Benzoyl-ψ-tropeïn, spaltbar in Benzoësäure und ψ-Tropin, welches um 1 Mol. CO^2 ärmer ist als Ecgonin, gewinnen. — Ueber ψ-Tropin und einige ψ-Tropeine von C. Liebermann u. L. Limpach (Ber. **25,** 927). — Ueber Pseudotropin, durch Spaltung des Benzoyl-ψ-Tropeïns erhalten, sowie über die Formeln des Pseudotropins Ladenburg's und des Hyoscins berichtet O. Hesse (Pharm. Ztg. **37,** 232); Studien über Cocablätter und ihre Alkaloide, besonders Cocamin, $C^{38}H^{46}N^2O^8$, veröffentlicht O. Hesse (Pharm. Ztg. 1891, 385, 515; Pharm. Journ. No. 1093 u. 1094).

3. Sonstige Alkaloide u. dergl.

Ueber die Alkaloide des *Aconitum napellus* berichten W. R. Dunstan und J. E. Umney (Ch. Soc. J. **353,** 385). Die Wurzeln wurden mit kaltem Fuselöl (Siedep. 100—132°) percolirt, die Lösung mit 1proc. Schwefelsäure geschüttelt, aus der sauren Lösung das Harz durch Chloroform entfernt, die Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Aether extrahirt. Letzterer löst Aconitin, $C^{33}H^{45}NO^{12}$, (krystallisirt, stark giftig, Schmelzp. 188·5°)[1]) und Napellin (amorph., gummiartig), welche durch die Bromhydrate, von denen das des letzteren amorph ist, getrennt werden. Durch Chloroform lässt sich weiter Aconin, $C^{26}H^{41}NO^{11}$ (Gummi, Schmelzp. 132°, liefert kryst. Salze) ausschütteln. Nach W. R. Dunstan und F. W. Passmore

[1]) S. Dunstan und Ince, Techn.-chem. Jahrb. **13,** 465.

(Ch. Soc. J. **353,** 395) ist das Aconitin als Benzoylaconin aufzufassen, es zerfällt bei der Hydrolyse glatt in Aconin und Benzoësäure. Umgekehrt wurde Aconin durch Einwirkung von Aethylbenzoat bei 130° in Anhydroaconitin übergeführt, welches letztere in Aconitin verwandelt werden kann.

Ueber die Reindarstellung des Absynthiin, $C^{15}H^{20}O^4$, berichtet O. Senger (Arch. Pharm. **230,** 94). — Adonin, das Alkaloid von Adonis amurensis untersuchte Y. Tahara (Ber. **24,** 2579, 3347). — Ueber Amaryllin und Belamarin, zwei Alkaloide aus den Zwiebeln von Amaryllis, berichtet K. Fragner (Ber. **24,** 1498). — Andromedotoxin-haltige Ericaceen wurden von P. C. Plugge (Arch. Pharm. **229,** 552), Arecanuss-Alkaloide von E. Jahns (Arch. Pharm. **229,** 669) untersucht. — Ueber Anemonin, $C^{10}H^8O^4$, berichtet eingehend Beckurts (Arch. Pharm. **230,** 182).

Angosturarinde enthält nach H. Beckurts und P. Nehring (Arch. Pharm. **229,** 591) die Alkaloide Galipin, $C^{20}H^{21}NO^3$, Schmelzp. 115·5°; Cusparin, $C^{20}H^{19}NO^3$, Schmelzp. 89°; Cusparidin, $C^{19}H^{17}NO^3$, Schmelzp. 78°, ätherisches Oel, Angosturin (Bitterstoff) und ein Glycosid.

Corydalin besitzt nach J. J. Dobbie und A. Lauder (Chem. Soc. J. 1892, 352, 244) die Formel $C^{22}H^{23}NO^4$. Mit Jodwasserstoff spaltet es 4 Jodmethyl ab und geht in eine neue Base $C^{18}H^{21}NO^4$ HJ über.

Cholin, Neurin und verwandte Verbindungen behandelt E. Schmidt (Ann. **267,** 249); über die Condurangine berichtet G. Carrara (Gazz. ch. **21,** 204).

Zur Bestimmung des Coffeins im Thee befeuchtet N. W. Sokolow eine abgewogene Menge Thee mit Ammoniak und extrahirt im Soxhlet'schen Apparat mit Chloroform. Der Abdampfungsrückstand wird mit Magnesia versetzt, mit Wasser ausgekocht und der wässrige Auszug zur Trockne verdampft. Zur weiteren Reinigung des so erhaltenen, noch gelblichen Coffeins wird die wässrige Lösung mit Chloroform ausgezogen und die Chloroformlösung verdunstet. — P. Cazeneuve und A. Biétrix (Monit. scient. [4], **6,** 253) geben eine Kritik der verschiedenen diesbezüglichen Verfahren.

Beiträge zur chemischen Kenntnis der Kolanuss liefert E. Knebel (Apoth. Ztg. **7,** 112). Nach Entfernung des Coffeins besitzt die Kolanuss noch bedeutende Wirkung durch den Gehalt von Kolonin, einem Glycosid, welches sich leicht beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren in Coffein, Glycose und Kolarot spaltet.

Digitalinum verum, ein nach Angaben von H. Kiliani dargestelltes amorphes, aber einheitliches Präparat, welches mit Schmiedeberg's Digitalin identisch ist, bringen C. F. Böhringer & Söhne in den Handel. Durch alkoholische Salzsäure wird es gespalten in Digitaligenin, $C^{16}H^{22}O^2$, Digitalose, $C^7H^{14}O^5$ und Dextrose. — Ueber Digitonin siehe H. Kiliani (Ber. **24,** 3951) und Houdas (C. r. **113,** 648). — H. Paschkis (Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1892, No. 10 und 11) isolirte aus einem ostafricanischen Pfeilgifte eine zur Digitalingruppe gehörige Substanz, das Ukambin (C=53·43 Proc., H=7·94 Proc., N=0,00 Proc.), welches physiologisch dem Strophantin gleicht.

Ueber Eupatorin, $C^{20}H^{25}O^{36}$, den wirksamen Bestandteil von Eupatorium perfoliatum, berichtet C. H. Shamel (Am. Ch. Journ. **14,** 224).

Ephedrin, $C^{13}H^{19}NO$, das Alkaloid der Ephedra monostachia, studirte P. Spehr (Pharm. Ztschr. Russl. **31,** 1, 17, 33, 65, 84, 101), dasselbe ist fast wirkungslos und verschieden von den stark mydriatisch wirkenden Alkaloiden aus Eph. helvetica (Nagai's Ephedrin $C^{10}H^{15}NO$ und E. Merck's Pseudo-Ephedrin $C^{10}H^{15}NO$).

Ueber Frangulin berichten T. E. Thorpe und A. K. Miller (Ch. Soc. 1892, I. 1). — Ueber Glaucin aus Glaucium luteum J. A. Battandier (J. Ph. Chim. [5], **25,** 350). — Lupanin, das Alkaloid der blauen Lupine untersuchte C. Siebert (Arch. Pharm. **229,** 531); über zwei Alkaloide aus Lupinus albus von der gleichen Zusammensetzung $C^{15}H^{24}N^2O$, von denen das eine anscheinend Lupanin ist, berichtet A. Soldaini (Arch. Pharm. **230,** 61); Arginin, $C^6H^{14}N^4O^2$, welches E. Schulze (Ber. **24,** 1098) aus Lupinenkeimlingen darstellte, ist nach demselben ein Product des Eiweisszerfalles.

O. Hesse (Ann. **261,** 371) bespricht eingehend das Saponin. — Sophorin, das Alkaloid von Sophora tomentosa, ist nach P. C. Plugge (Arch Pharm. **229,** 561) dem Cytisin gleich. — Ueber eine durch Oxydation des Sparteïns erhaltene Base, Oxysparteïn, $C^{15}H^{24}N^2O$, berichtet F. B. Ahrens (Ber. **24,** 1095).

Ueber die Wertbestimmung alkaloidhaltiger Extracte berichten J. B. Nagelvoort und J. N. Lloyd (Pharm. Rundschau 1891, 128, 182); über die Constitution und Erkennung officineller Alkaloide A. Kwisda (Zeitschr. d. Oesterr. Ap. Ver. **30,** 22).

Ptomaïne. Griffiths (C. r. **114,** 496) isolirte aus dem Harn von an den Masern Erkrankten ein Ptomaïn $C^3H^5N^3O$, welches seinen Zersetzungsproducten nach Glycocyamidin, $NH=C\begin{matrix}/NH\cdot CH^2\\ \\ \backslash NH\cdot CO,\end{matrix}$ ist. Im Harn von an Keuchhusten Erkrankten wurde ein Ptomaïn $C^5H^{19}NO^2$ gefunden. Als Ausscheidungsproduct bei Rotlauf fand Verf. (Bull. soc. chim. [3] **7,** 250) ferner ein giftiges Ptomaïn, Erysipelin, $C^{11}H^{13}NO^3$. — Ueber das Vorkommen von Ptomaïnen, Diaminen, bei Cystinurie, von L. v. Udranszky und E. Baumann (Ztschr. physiol. Ch. **13,** 562). Will.

XXXV. Farbstoffe.

A. Anorganische Farbstoffe.

Nach einem von G. Bischoff (D. P. 56517) angegebenen Verfahren zur Herstellung von Bleiweiss wird aus einem Gemenge verschiedener Oxydationsstufen des Bleis, wie solche z. B. als Glätte gewöhnlich im Handel vorkommen. ein reines weises amorphes Bleiweiss in der Weise erhalten,

dass dieselben zunächst in einem wasserstoffreichen Gase, wie Wassergas, bei 250 bis 300° C. zu Suboxyd reducirt, alsdann gekühlt und durch Löschen mit Wasser unter gleichzeichtigem Aussetzen der Luft in das Hydrat eines höheren Oxyds, wahrscheinlich $Pb(OH)^2$, umgewandelt werden, worauf dieses mit Wasser, Zucker und Essigsäure oder einem essigsaurem Salz, wie Bleizucker, der Wirkung von Kohlensäure ausgesetzt wird.

J. N. Zeitler will (D. P. 61237) zur Herstellung von Bleiweiss durch Zersetzung von Bleisulfat mit Natriumcarbonat erhaltenes neutrales kohlensaures Blei dadurch in basisches Salz (Bleiweiss) überführen, dass das erstere längere Zeit mit der erforderlichen Menge Alkalilauge gekocht wird.

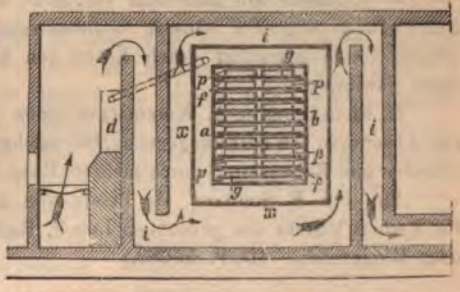
Nach Dahl's Ver. St. P. 452263 wird aus metallischem Blei, verdünnter Essigsäure und Luft bei erhöhter Temperatur eine Lösung von basischem oder neutralem Bleiacetat gewonnen, die mit Alkalicarbonat umgesetzt wird.

Auf elektrolytischem Wege will Kyte (Ver. St. P. 459946) Bleiweiss gewinnen: die zur Fällung durch Kohlensäure dienende Salzlösung wird durch elektrolytisches Lösen von Anoden aus Blei hergestellt.

Pennington stellt (Ver. St. P. 452386) Bleisulfat dadurch her, dass wie üblich aus Metall Acetat gewonnen und dieses unter Regeneration der Essigsäure mit nicht überschüssiger Schwefelsäure zersetzt wird.

G. Larrony wendet (D. P. 58035) zur Herstellung von gelbem und rotem Bleioxyd durch überhitzten Dampf geheizte Oefen an: In den Zug *i* eines Ofens (Fig. 176) ist ein Rahmen *ab* eingebaut, welcher von einem zweiten *xx* eingeschlossen ist, so dass dadurch ein Hohlraum gebildet wird, welcher dazu dient, den vom Dampferzeuger *d* im gleichen Ofen abgehenden Dampf aufzunehmen, um *ab* zu erhitzen, wobei *ab* und *xx* ausserdem noch dem Einfluss der Feuergase im Zuge *i* ausgesetzt sind. Auf den Leisten *f* im Hohlraum des Kasten *ab* sind Schiebfächer *g* mit dem zu oxydirenden Blei aufgestellt, denen durch Oeffnungen *p* in den Zugwandungen die erforderliche Oxydationsluft zugeführt wird.

Fig. 176.

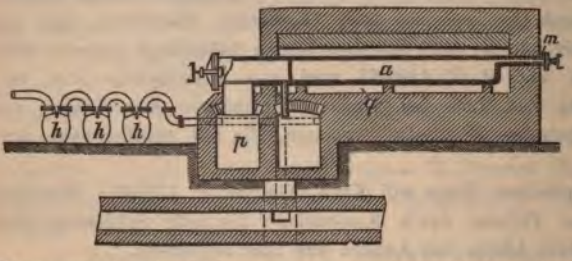


Lachaud und Lapierre (Bull. soc. ch. III, **6**, 235) empfehlen zur Untersuchung von Chromgelb folgende Methode: 2 g werden in einer Stöpselflasche mit 20 cbcm binormalem Kaliumhydroxyd bis zur vollständigen Zersetzung geschüttelt und nach dem Decantiren des abgesetzten basischen Chromats der Ueberschuss von Kali mit Phenolphtalein und Schwefelsäure zurücktitrirt. Die Zersetzung findet nach folgender Gleichung statt:

$$2\,PbCrO^4 + 2\,KOH = PbCrO^4 \cdot PbO + K^2CrO^4 + H^2O.$$

Zur Herstellung von Ultramarin wird nach J. Curtius (D. P. 58779) das innige Gemenge der zerkleinerten Rohmaterialien in metallenen Retorten *a* erhitzt. Diese sind auf der Innenseite mit einer undurchlässigen Fütterung von feuerfestem Cement oder Thonerdesilicaten, Coks, Graphit unter Anwendung eines verkohlbaren organischen Bindemittels, wie Dextrin, Syrup, überzogen, um dadurch eine Vermischung der aus den metallenen Behältern entweichenden gasförmigen, flüchtigen und flüssigen Producte mit den Heizgasen zu verhindern, eine Wiedergewinnung der ersteren zu ermöglichen und durch die gute Wärmeleitungsfähigkeit der Gefässwandungen eine gleichmässige Erhitzung der Beschickung und ein gleichmässiges Product bei geringem Brennmaterialverbrauch zu erzielen. Die Retorten (Fig. 177) sind mit einem gemeinsamen Kühl- und Oxydationsraum *p* verbunden sowie mit Absorptionsgefässen *h* oder einer Bleikammer. Das verschliessbare Luftzuführungsrohr *m* gestattet die Oxydation des Ultramarins je nach Bedürfnis in den Retorten oder in dem Kühlraum vorzunehmen.

Fig. 177.



J. C. Jessup will nach dem Ver. St. P. 451487 die zur Herstellung von Schweinfurtergrün mittelst Natriumarsenit und Essigsäure erforderliche Lösung von Kupfersulfat durch Lösen von Kupferrückständen in Schwefelsäure gewinnen.

M. Eichfelder u. A. Winkelmann haben (D. P. 57278) eine Einrichtung zum Absondern von Russ angegeben, bei welcher die Rauchgase vermittelst Ventilatoren und Exhaustoren durch mehrere Russ-Absatzräume getrieben werden.

Ein von E. Schmahl als Ersatz von Leim angegebenes Bindemittel für Farben besteht aus gekochtem Leinöl, Borax, Dextrin, Leim und Roggen oder Weizenmehl. (D. P. 56689.) C. Friedheim.

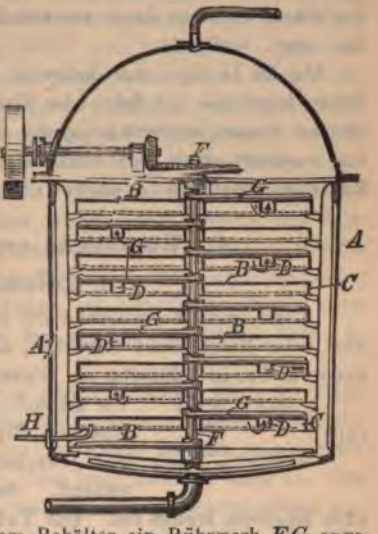
B. Pflanzenfarbstoffe.

Um das Färbevermögen von Blauholz-Abkochungen und -Extracten zu erhöhen, versetzt G. Lindemann in Hamburg dieselben heiss mit Kaliumpermanganat in Menge von $^1/_2$—$^3/_4$ Proc. bei 20grädigem Extract, lässt erkalten, zieht die klare Lösung vom entstandenen manganhaltigen Niederschlage ab und dampft sie dann wieder im Vacuum ein. Durch diese oxydirende Behandlung soll die Menge derjenigen Stoffe im Extract, welche Farblacke zu bilden vermögen, vermehrt werden. Als Oxydationsmittel kann auch Wasserstoffsuperoxyd benutzt werden. (D. P. 58844.)

Ein von Bedford in Leeds construirter Apparat soll hauptsächlich bei

der Herstellung der Orseillefarbstoffe Verwendung finden. Um den Sauerstoff oder die Luft in innige Berührung mit dem ammoniakalischen Orseilleauszug zu bringen, ist der Apparat folgendermaassen eingerichtet: In dem Behälter *A* ist eine Anzahl horizontaler Zwischenwände *B* mit abwärts gerichteten Randflächen *C* derart angeordnet, dass dieselben eine Reihe von umgekehrten Trögen bilden. Diese Tröge liegen so übereinander, dass beim Einlassen von Luft durch das Rohr *H* in den mit ammoniakalischem Orseilleauszug gefüllten Behälter die Luft sich auf der Unterseite der Tröge ansammelt und innerhalb der Flüssigkeit festgehaltene Gasschichten entstehen. Das überschüssige Gas geht dann durch die in den Zwischenwänden *B* angeordneten Ueberströmungsrohre *D* unter den nächstfolgenden Trog, u. s. f. Von dem obersten Trog entweicht die Luft. Zur Verstärkung der Wirkung und um das Absetzen von suspendirten Stoffen auf den Trögen zu verhindern, ist in dem Behälter ein Rührwerk *FG* angeordnet. (D. P. 57612.)

Fig. 178.



Nach V. B. Soxhlet (Chem. Z. 1891, Rep.) ist es notwendig, bei der Herstellung von Blauholzextract und anderen Farbholzextracten die Anwendung oxydirend wirkender Substanzen, wie Wasserglas, Kreide, Borax, Soda und dergl. zu vermeiden, sondern erst das Extract im Vacuumapparat oxydirend zu behandeln, indem dann kräftigere Färbungen erzielt werden. Durch Zusatz von Salzen, wie 0·05 Proc. Salpeter oder Kochsalz oder $^1/_{8000}$ Bisulfit, bei der Extraction der Farbhölzer wurde eine Mehrausbeute an Extract nicht gewonnen, dagegen wurde nach Zusatz der geringen Salzmengen zu den Farbbädern die Färbung intensiver. Auch Zusatz von Kaliumchlorat zu dem Extract ist zu empfehlen, aber nicht der Zusatz alkalisch reagirender Salze.

Die Wertbestimmung des Blauholzextractes bespricht ausführlich von Cochenhausen in Leipz. Monatsschr. f. Text. Ind.

Hartwich beschreibt das Vorkommen des Orlean (auch Rocou und Annatto genannten) Farbstoffes in *Bixa Orellana* einem im nördlichen und mittleren Südamerika, in Ceylon, Borneo, am Congo vorkommenden, gegen 10 m hohen Strauch. Gonzalo Fernandez gab anfangs des 16. Jahrhunderts zuerst Nachricht über diese von den Indianern Bixa genannten Pflanze (Arch. Pharm. **228**, 415).

V. B. Soxhlet beschreibt die Quercitron-Farbstoffe (Färberz. 1890/91,

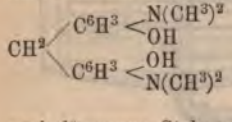
164). Flavin wird durch Fällung der wässrigen Auszüge der Quercitronrinde mit Säuren erhalten. Es ist eine Mischung von Quercitrin und Quercetin und enthält nicht, wie Quercitronextract, Tannin, welches die Reinheit der Färbungen beeinträchtigt. Wegen seines starken Färbevermögens wird das Flavin meistens durch abschwächende Zusätze, wie Dextrin, Stärkemehl und dergl. verfälscht.

Um im Indigo das Indigotin zu bestimmen, behandelt Völler den Indigo folgeweise mit Salz- oder Essigsäure, dann mit Alkali, Alkohol und heissem Wasser, wodurch Indigleim, Indigbraun und Indigrot entfernt werden, und bestimmt dann den Stickstoffgehalt des so gereinigten Indigos nach Kjeldahl's Methode (Z. angew. Ch. 1891, 110).

C. Künstliche organische Farbstoffe.

I. Zwischenproducte.

Lässt man Formaldehyd auf substituirte m-Amidophenole bei Gegenwart einer Mineralsäure einwirken, so entsteht nach D. P. 58955 von Leonhardt & Co. in Mühlheim ein Diphenylmethanderivat:



Die alkoholische Lösung des Amidophenols wird mit einer ca. 30proc. wässerigen Lösung von Formaldehyd (zweckmässig unter Zusatz von Natriumacetat) versetzt. Das Condensationsproduct scheidet sich nach längerem Stehen aus. Das Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 180°, die äthylirte Verbindung schmilzt bei 165°. Die Producte besitzen basische und saure Eigenschaften und sollen zur Darstellung von Azofarbstoffen verwendet werden.

Secundäre Diamidodiphenylmethane stellen die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning her, indem sie in der früher angegebenen Formaldehydsynthese[1]) secundäre Basen an Stelle der primären anwenden. So condensirt sich Diphenylamin mit Formaldehyd zu dem Körper $C^{25}H^{22}N^2$, dem Diphenyldiamidodiphenylmethan. Dasselbe scheidet sich aus dem Reactionsgemisch als feste krystallinische Masse aus, die sich beim Stehen an der Luft gelbbraun färbt. Fast in allen indifferenten Lösungsmitteln ist es unlöslich, nur in aromatischen Basen löst es sich leicht; in verdünnten Säuren ist es unlöslich, in concentrirter Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen unter Bräunung (D. P. 58072).

Werden Anilin oder p-Toluidin, oder auch deren salzsaure Salze, in Benzol oder einer anderen indifferenten Flüssigkeit mit dem gleichen Gewicht Thionylchlorid am Rückflusskühler erhitzt, so bilden sich nach A. Michaelis unter lebhafter Salzsäureentwicklung die betreffenden Thionylamine

$$C^6H^5NH^2 + SOCl^2 = C^6H^5NSO + 2\,HCl$$
$$C^6H^5NH^3Cl + SOCl^2 = C^6H^5NSO + 3\,HCl.$$

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 475.

Die Producte werden durch fractionirte Destillation isolirt. Dieselben liefern beim Erhitzen mit Anilin, p-Toluidin etc. bei Gegenwart von Condensationsmitteln schwefelhaltige Farbstoffe (D. P. 59062).

Tetramethyldiamidobenzhydrol setzt sich nach D. P. 58199 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik mit Schwefelwasserstoff zu Tetramethyldiamidothiobenzhydrol $HS \cdot HC[C^6H^4 \cdot N(CH^3)^2]^2$ und Wasser um. Man löst das z. B. durch Reduction von Tetramethyldiamidobenzophenon in alkalisch-alkoholischer Lösung mit Zinkstaub oder durch Oxydation von Tetramethyldiamidodiphenylmethan in schwachsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd darstellbare Tetramethyldiamidobenzhydrol in der vier- bis fünffachen Menge Alkohol und leitet nach schwachem Ansäuren mit Essigsäure Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Nach einiger Zeit scheidet sich alsdann das Thiohydrol zuerst in Form öliger, allmälig erstarrender Tropfen, nachher in gelblichen, krystallinischen Krusten aus. Das Tetramethyldiamidothiobenzhydrol schmilzt bei 81° C und geht beim Erwärmen mit verdünnten Säuren unter Schwefelwasserstoffabspaltung wieder in das gewöhnliche Hydrol über. Es dient zur Herstellung von Auramin.[2])

Bisher gewann man Hydrazinsalze (Diamidsalze) mit Hülfe der Diazoessigester, indem man aus letzteren mittelst Alkalibehandlung zuerst Triazoessigsäure bezw. Triazoessigsäuresalze und aus diesen alsdann durch Säurebehandlung die Hydrazinsalze darstellte. Man kann indessen nach Th. Curtius und R. Jay (D. P. 58751) die Herstellung der Zwischenproducte vermeiden und hat dadurch ein im Grossen ausführbares Verfahren, wenn man Diazoessigester der Reduction unterwirft. Das Product ist eine Flüssigkeit, welche unbeständige Hydrazoessigsäure bezw. hydrazoessigsaure Salze enthält. Letztere Verbindungen zerfallen spontan in alkalischer, namentlich aber in saurer Lösung sofort weiter in Hydrazinsalz und Glyoxylsäure. Man braucht aber nicht den fertigen Diazoessigester zu benutzen; man kann direct das Reactionsgemisch aus Glycinester und Nitritlösung der Reduction unterwerfen. Die schwachsauren Lösungen von Glycinestern werden mit 1 Aequiv. Nitritlösung vermischt, die ausgeschiedene, Diazoessigester (CHN^2COOR) enthaltende Flüssigkeit wird, ohne die Diazoverbindungen zu isoliren, direct reducirt. Zweckmässig reducirt man in alkalischer Lösung, indem man die erhaltene Diazoessigesterflüssigkeit mit Alkalilauge übersättigt und durch Eintragen von Zinkstaub, Aluminiumspänen oder dgl. in eine Lösung von hydrazoessigsaurem Alkali ($CH[N^2H^2]COOA$) überführt, welche auf Zusatz von Mineralsäuren sofort in Hydrazinsalz und Glyoxylsäure zerfällt.

1) $\underset{\text{Diazoessigester}}{CHN^2COO \cdot R} + H^2 + NaOH = \underset{\text{Hydrazoessigs. Na}}{CH(N^2H^2)COONa} + R \cdot OH$

2) $CH(N^2H^2)COONa + H^2O + 2H^2SO^4 = \underset{\text{Glyoxylsäure}}{CHO \cdot COOH} + \underset{\text{Hydrazinsulfat.}}{N^2H^4SO^4H^2} + NaHSO^4$

Zur Darstellung von symmetrischem Methyl- und Aethylphenyl-

[1]) Vgl. auch Feer, D. P. 53614, in Techn.-chem. Jahrb. 13, 485.

hydrazin wird nach D. P. 57944 der Höchster Farbwerke das durch Einwirkung von Formylphenylhydrazin erhaltene Natriumformylphenylhydrazin mittelst Halogenmethyl oder -äthyl alkylirt und aus dem Alkylformylphenylhydrazin durch Verseifung das freie symmetrische Alkylphenylhydrazin gewonnen.

Entgegen früheren Angaben (Soussélin, C. r. 85, 548; 88, 814), hat die Badische Anilin- und Soda-Fabrik gefunden, dass Guanidin unter geeigneten Bedingungen durch Salpetersäure in Nitroguanidin $CN^3H^4 \cdot NO^2$ übergeht, welches durch Reductionsmittel sich in Amidoguanidin $CN^3H^4 \cdot NH^2$ verwandelt; letzteres zerfällt bei der hydrolytischen Schaltung in Kohlensäure, Ammoniak und Diamid N^2H^4. Rhodanwasserstoffsaures Guanidin wird in conc. Schwefelsäure gelöst und mit Salpetersäure von 1·5 Vol. Gew. nitrirt. Das aus Wasser umkrystallisirte Nitroguanidin wird mit Zinkstaub und Essigsäure reducirt bei niedriger Temperatur. Das Sulfat des Amidoguanidins schmilzt bei 207 bis 208°, das Chlorhydrat bei 163 bis 164°. Beim Erhitzen derselben mit Aetznatron tritt folgende Reaction ein: $CN^3H^4 \cdot NH^2 \cdot HCl + 3NaHO + H^2O = Na^2CO^3 + NaCl + 2NH^3 + N^2H^4 \cdot H^2O$. (D. P. 59241.)

Die Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering in Berlin stellt p-Nitrophenylhydrazin $C^6H^4(NO^2)NH \cdot NH^2$ aus p-nitrodiazobenzolsulfosaurem Natron dar. Dieses Salz kann man durch Diazotirung von p-Nitranilin und Verwandlung der erhaltenen Diazoverbindung in das entsprechende p-nitrodiazobenzolsulfosaure Salz (z. B. p-Nitrodiazobenzol-Natriumsulfit) gewinnen. Man lässt die Diazolösung zu einer auf — 2° abgekühlten Lösung von Natriumsulfit (etwa 40proc.) fliessen. Zur tiefroten Lösung des nitrodiazobenzolsulfosauren Natriums fügt man weiter gepulvertes Natriumsulfit, erhitzt auf 50 bis 55° und lässt unter Umrühren vorsichtig Salzsäure zufliessen. Man erhitzt schliesslich bis auf 70° C. und sättigt die hellgelbrot gewordene Lösung mit Kochsalz. Beim Erkalten scheidet sich das hydrazinsulfosaure Salz $C^6H^4(NO^2)NH \cdot NH \cdot SO^3Na$ in voluminösen gelben Nadeln aus. Durch Behandlung des abgepressten Salzes mit conc. Salzsäure entsteht das salzsaure p-Nitrophenylhydrazin. Dieses bildet rötliche durchsichtige Blättchen. Aus der wässerigen, mit Tierkohle behandelten Lösung desselben wird das p-Nitrophenylhydrazin durch Natriumacetat gleich sehr rein gefällt. Es bildet gelbrote Krystalle vom Schmelzp. 155 bis 157° ist in Wasser, Aether, Benzol u. s. w. nur sehr schwer löslich. Verdünnte Salzsäure löst es leicht mit selbst in äusserster Verdünnung noch intensiv gelber Farbe (D. P. 62004).

A. Baur in Mühlhausen hat sein Verfahren zur Herstellung von künstlichem Moschus weiter ausgearbeitet (D. P. 62362). Der nach D. P. 47599[1]) der Nitrirung unterworfene Kohlenwasserstoff (Butyltoluol) ist ein Gemenge verschiedener zwischen 170 und 200° siedender Körper. Die neben wirklichem Butyltoluol vorhandenen Kohlenwasserstoffe verdanken ihre Ent-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 11, 477.

stehung teils den Fremdkörpern des Handelstoluols bezw. Butylalkohols, teils dem Umstande, dass Toluol selbst unter dem Einfluss des Aluminiumchlorids in Benzol, Xylol, Aethylbenzol u. a. m. zerfällt (Friedel u. Crafts, C. r. **101,** 1218). Alle diese Kohlenwasserstoffe, mit Ausnahme des Butylbenzols, liefern krystallisirte, nach Moschus riechende Trinitroverbindungen. Das Butyltoluol ist das tertiäre $CH^3 \cdot C^6H^4 \cdot C(CH^3)^3$, da das Isobutylchlorid $(CH^3)^2 \cdot CH \cdot CH^2Cl$ unter dem Einfluss des Aluminiumchlorids sich in das Pseudobutylchlorid $(CH^3)^3 \cdot C \cdot Cl$ umlagert. Das Trinitrobutyltoluol bildet gelblich weisse Nadeln vom Schmelzp. 96 bis 97°. Auch das letzte Benzolwasserstoffatom in diesen und ähnlichen Körpern kann durch Alkyl ersetzt sein, es erfolgt dann ein nach Moschus riechendes Derivat, so z. B. das Trinitrobutylxylol $C^6 \begin{cases} C^4H^9 \\ (CH^3)^2 \\ (NO^2)^3 \end{cases}$. Auch durch eine ätherificirte Hydroxylgruppe kann diese Wasserstoffstelle ausgefüllt werden. Insbesondere zeigen den Moschusgeruch die Nitroderivate der butylirten, propylirten und amylirten m-Kresoläther und die vor der Butylirung etc. in der Metastellung alkylirten Phenoläther. Zur Darstellung dieser Körper werden z. B. 1 kg m-Kresolmethyläther, 500 g Isobutylchlorid und 60 g Aluminiumchlorid 24 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt, worauf das Product der Destillation unterworfen wird. Der bei 222 bis 224° siedende Aether wird in 6 bis 10 Tln. rauchende Salpetersäure eingetragen, und das durch Eiswasser abgeschiedene Trinitroproduct wird aus Alkohol umkrystallisirt.

Nach Hlasiwetz u. Barth (Ann. **134,** 276) wirkt Brom auf p-Oxybenzoësäure nicht substituirend, sondern es entsteht dabei Tribromphenol. Bromirte p-Oxybenzoësäure wurde bisher nur aus Anissäure dargestellt. Folgende Methoden führen indess nach H. Haehle in Dresden (D. P. 60637) zum Ziele. p-Oxybenzoësäure bezw. p-Oxybenzoësäurealkylester wird mit Eisessig angerührt und mit der entsprechenden Menge Brom versetzt. Nach einigem Stehen unter zeitweiligem Umrühren lässt sich die m-Brom-p-oxybenzoësäure bezw. deren Ester durch Verdünnen mit Wasser abscheiden. Ferner wird p-Oxybenzoësäurealkylester in der entsprechenden Menge Natronlauge gelöst, mit 2 Mol. Brom allmälig versetzt und der ausgeschiedene Alkylester der Dibrom-p-oxybenzoësäure abfiltrirt. p-Oxybenzoësäure liefert bei gleicher Behandlung Tribromphenol.

Die Brom-p-oxybenzoësäuren lassen sich auf bekannte Weise leicht in Protocatechu- und Gallussäure bezw. Brenzcatechin überführen.

Die beim Sulfuriren des Toluols in wechselnder relativer Menge entstehenden (o- u. p-) Sulfosäuren kann man nach M. Lange in Amersfoort dadurch von einander trennen, dass man dieselben mit Schwefelsäure von 66 Proc. H^2SO^4 behandelt. Die p-Toluolsulfosäure ist in dieser Säure schwer, die o-Sulfosäure dagegen leicht löslich. Man digerirt entweder die Salze des Gemenges der beiden Sulfosäuren mit der verdünnten Schwefelsäure oder man setzt der ursprünglichen Sulfurirungsmasse, nachdem man

eventuell noch Schwefelsäure zugesetzt hat, successive Wasser oder Eis zu, bis die p-Sulfosäure ausgeschieden ist. Man verfolgt den Vorgang mit dem Mikroskop und setzt so lange Wasser hinzu, als noch Abscheidung von einheitlichen Krystallen der p-Sulfosäure erfolgt. (D. P. 57391.)

Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Acetanilid bei 100° entsteht nach Meyer Diglycolamidsäureanilid, nach Tommasi bei 40 bis 50° ein amorpher Körper vom Schmp. 115° angeblich $C^6H^5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH^2(OH)$. W. Majert hat indessen durch 24 stündiges Digeriren von Chlor- oder Bromacetanilid mit alkoholischem Ammoniak bei 50 bis 60° zwei Körper erhalten, Glycocollanilid $C^6H^5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH^2NH^2$ und Diglycocollanilid $(C^6H^5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH^2)^2NH$. Der erstere entsteht nach D. P. 59121 vornehmlich, wenn Ammoniak im Ueberschuss angewendet wird. Nimmt man Dimethylamin statt Ammoniak, so entsteht ausschliesslich Dimethylglycocollanilid $C^6H^5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH^2 \cdot N(CH^3)^2$. Bei Ersatz des Chloracetanilids durch die Chloracetylverbindungen anderer aromatischer Basen entstehen entsprechende Glycocollderivate. Die Glycocollabkömmlinge sind in Wasser und Alkohol leicht löslich und stark basisch. Die Diglycocollderivate sind in Wasser schwer löslich und schwach basisch. Die vom Dimethylglycocoll sich ableitenden Körper sind in Wasser fast unlöslich. Die salzsauren Salze dieser Base sind ausgezeichnete Fiebermittel. Majert beschreibt folgende Körper:

1. Glycocollanilid, kryst. mit $1^1/_2$ Mol. Wasser; Schmelzp. 62°.
2. Diglycocollanilid, Schmelzp. 140·5°
3. Dimethylglycocollanilid, Schmelzp. 35°.
4. Glycocollorthotoluid, Schmelzp. 66°.
5. Diglycocollorthotoluid, Schmelzp. 155°.
6. Glycocollmetatoluid, Schmelzp. 74°.
7. Diglycocollmetatoluid, Schmelzp. 220—221°.
8. Glycocollparatoluid, krystallwasserhaltig, Schmelzp. 94—95°, wasserfrei Schmelzp. 107°.
9. Diglycocollparatoluid, Schmelzp. 150·5°.
10. Glycocollorthoanisidin, Schmelzp. 32—33°.
11. Glycocollmetaanisidin, Schmelzp. 96°.
12. Diglycocollmetaanisidin, Schmelzp. 116°.
13. Glycocollparaanisidin, Schmelzp. 89°.
14. Diglycocollparaanisidin, Schmelzp. 142°.
15. Glycocollorthophenetidin, Schmelzp. 66·5°.
16. Glycocollmetaphenetidin, Schmelzp. 92°.
17. Diglycocollmetaphenetidin, Schmelzp. 130—131°.
18. Glycocollparaphenetidin + 1 Mol. Krystallwasser, Schmelzp. 95°; wasserfrei Schmelzp. 100·5°.
19. Diglycocollparaphenetidin, Schmelzp. 157°.
20. Dimethylglycocollparaphenetidin, Schmelzp. 50°.
21. Glycocolldiphenylamin, Schmelzp. 38—40°.
22. Diglycocolldiphenylamin, Schmelzp. über 240° unter Zersetzung.

Im Zusatz-D. P. 59874 giebt Majert an, dass Glycocoll selbst nicht auf aromatische Amine unter Bildung aromatischer Glycocollderivate einwirkt, dass aber sowol die Glycocolläther, als auch das Glycocollamid mit primären aromatischen Aminen unter Bildung aromatischer Glycocollderivate reagiren. Am besten wendet man die salzsauren Salze der Glycocolläther und des Glycocollamids an. Folgende Reactionen finden statt:

1) $NH^2 \cdot CH^2 \cdot COO(CH^3) + C^6H^5 \cdot NH^2 = NH^2 \cdot CH^2 \cdot CO \cdot NH \cdot C^6H^5 + CH^3 \cdot OH$,

2) $NH^2 \cdot CH^2 \cdot CO \cdot NH^2 + C^6H^5 \cdot NH^2 = NH^2 \cdot CH^2 \cdot CO \cdot NH \cdot C^6H^5 + NH^3$.

H. Erdmann hat p-Oxy-m-nitrobenzaldehyd und p-Methoxy-m-nitrobenzaldehyd aus p-Chlorbenzaldehyd dargestellt. Unterwirft man den p-Chlorbenzaldehyd der Einwirkung starker Salpetersäure, so erfolgt der Eintritt der Nitrogruppe ausschliesslich in Orthostellung zum Chloratom, ohne dass sich Isomere bilden, wie es bei der Nitrirung von Benzaldehyd oder m-Chlorbenzaldehyd bilden.

Der p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd geht bei Einwirkung von ätzenden, kohlensauren oder essigsauren Alkalien in den von Mazzara (Gazz. chim., 1877, VII, 285; J. Ber. f. 1877, 617) entdeckten p-Oxy-m-nitrobenzaldehyd über, welcher zur Darstellung von Farbstoffen und Parfums geeignet ist, bisher aber technisch nicht dargestellt werden konnte. Durch Methyliren des letztern erhält man den von Einhorn und Grabfield (Ann. Chem. **243**, 370) beschriebenen p-Methoxy-m-nitrobenzaldehyd vom Schmelzp. 85°. Der nämliche Körper lässt sich aber auch direct aus p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd durch Einwirkung von Natriummethylat darstellen. (D. P. 60077.)

Durch Chloriren von m-Nitrobenzaldehyd ist es bis jetzt nicht gelungen, auf technisch ausführbare Weise zu einem p-Chlorderivat zu gelangen. H. Erdmann hat dies indessen durch Nitriren des p-Chlorbenzaldehyds leicht erreicht. Dies war nicht vorauszusehen, denn die Nitrirung von Benzaldehyd sowol (Rudolph Ber. **13**, 310), als auch von m-Chlorbenzaldehyd und m-Brombenzaldehyd (H. Müller D. P. 33064) ergiebt stets ein Gemisch isomerer, mehr oder weniger schwer zu trennender Nitroderivate. Der ohne Isomere entstandene p-Chlor-m-Nitrobenzaldehyd ist in Chloroform leicht, in heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp. 62°. Wegen der der Nitrogruppe benachbarten Stellung des Chloratoms ist dieses leicht austauschbar. (D. P. 62180.)

H. Erdmann in Halle giebt im D. P. 61843 eine Darstellung von m-Amidobenzaldehyd-p-sulfosäure aus p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd an. Schon durch Kochen mit einer wässerigen Lösung von schwefligsaurem Alkali wird das Chloratom durch die Sulfogruppe ersetzt. Das so erhaltene m-Nitrobenzaldehyd-p-sulfosaure Natrium $C^5H^3 \cdot NC^2 \cdot COH \cdot SO^3Na + 4aq$ bildet, aus Wasser krystallisirt, glänzend gelbe Blättchen. Es geht durch Reduction leicht in m-Amidobenzaldehyd-p-sulfosäure über. Diese krystallisirt aus heissem Wasser in langen weissen Prismen von der Zusammensetzung $C^6H^3 \cdot NH^2 \cdot SO^3H \cdot CHO + H^2O$. Diese Verbindung lässt sich, ebenso wie die Zwischenproducte, mit tertiären Basen zu Farbstoffen condensiren.

R. Hirsch giebt im D. P. 58001 die Darstellung von Phenyläther und Oxydiphenyl sowie deren Homologen an. Die wässerigen Lösungen von salzsaurem Diazobenzol, Diazotoluol, Diazonaphtalin und dergl. lösen sich in Phenol. Die Lösungen, welche anscheinend Verbindungen von der Natur des Körpers $C^6H^5 \cdot N^2 \cdot O \cdot C^6H^5$ enthalten, zersetzen sich bei höherer Temperatur unter stürmischer Stickstoffentwickelung. Beim Destilliren der Flüssigkeit erhält man den Ueberschuss des angewendeten Phenols zurück, daneben, z. B. bei Diazobenzol, die isomeren Verbindungen: Phenyläther $C^6H^5 \cdot O \cdot C^6H^5$ und Oxydiphenyl $C^6H^5 \cdot C^6H^4 \cdot OH$; in geringer Menge entsteht auch der gemischte Aether $C^6H^5 \cdot O \cdot C^6H^4 \cdot C^6H^5$. Die Homologen des Anilins verhalten sich durchaus ähnlich.

Anstatt die erhaltenen Verbindungen durch Fractioniren zu trennen, empfiehlt es sich, deren verschiedenes Verhalten gegenüber Natronlauge zur Trennung zu benutzen. Schon früher hat Hoffmeister (Ber. **3**, 748) Phenyläther durch Zersetzung einer wässerigen Lösung von schwefelsaurem Diazobenzol bei Gegenwart von Phenol oder durch Zersetzung eines Gemisches von Phenol und festem schwefelsaurem Diazobenzol erhalten, aber in höchst geringer Ausbeute. Besser ist der Ausschluss des Wassers, welches das Diazobenzol selbstverständlich wesentlich zu Phenol zersetzt; gegenüber dem zweiten Verfahren der Ausschluss der Schwefelsäure, welche die Bildung von Harzen, von Phenolsulfosäure und selbst von Benzolsulfosäure bewirkt.

Durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf p-Oxydiphenyl entsteht nach R. Hirsch folgender Azokörper $C^6H^5 \cdot C^6H^3 \begin{matrix} {}^{(4)}OH \\ {}^{(3)}N{=}NC^6H^5 \end{matrix}$. Der Körper dient zur Darstellung von alkylirten Oxydiamidotriphenyl, indem derselbe durch Erwärmen mit Bromalkyl in alkoholischer Lösung alkylirt und darauf der Reduction unterworfen wird. Dabei entsteht zunächst eine Hydrazoverbindung, welche sich in der sauren Reductionsflüssigkeit, ähnlich wie Hydrazobenzol in Benzidin übergeht, in ein Derivat des Triphenyls umlagert:

$$\begin{matrix} C^6H^3 \begin{matrix} {}^{(4)}OC^2H^5 \\ {}^{(3)}NH \cdot NHC^6H^5 \end{matrix} \\ | \\ C^6H^5 \end{matrix} = \begin{matrix} C^6H^2 \begin{matrix} {}^{(4)}NH^2 \\ {}^{(2)}C^6H^5 \\ {}^{(5)}OC^2H^5 \end{matrix} \\ | \\ C^6H^4 - {}^{(4)}NH^2. \end{matrix}$$

Man fällt die Verbindung, das Phenyläthoxybenzidin, mit schwefelsaurem Natron als schwer lösliches Sulfat. Auf dieselbe Art und Weise werden auch andere Alkyloxyddiamidotriphenyle erhalten. Die Sulfate dieser Basen sind in Krystallform, Löslichkeit und sonstigem Verhalten einander sehr ähnlich. Sie sind in heissem Wasser erheblich leichter löslich als schwefelsaures Benzidin und krystallisiren daraus in glänzenden Nadeln. Die salzsauren Salze sind in Wasser und namentlich in freier Salzsäure sehr schwer löslich. Die freien Basen werden aus den wässerigen Lösungen der Salze durch Ammoniak in weissen, amorphen Flocken gefällt, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Essigsäure und Benzol leicht löslich sind, aber nicht krystallisirt erhalten wurden. Die aus den Basen durch

Diazotiren und Combination mit Naphtylaminsulfosäure erhaltenen Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle gelbstichiger als die entsprechende Combination mit Tetrazodiphenyl. (D. P. 58295.)

Ebenso wie nach D. P. 58001 aus Diazobenzol und Phenol Oxydiphenyl und Phenoläther erhalten werden, bildet sich nach R. Hirsch bei der Zersetzung von Diazoamidobenzol bei Gegenwart eines Ueberschusses von Anilin ein Gemenge von o- und p-Amidodiphenyl und Diphenylamin. Um die Umlagerung des Diazoamidobenzols zu Amidoazobenzol möglichst auszuschliessen, ist es zweckmässig, die Anilinlösung schnell auf die Zersetzungstemperatur zu bringen oder zu 120° warmem Anilin schnell das Diazoamidobenzol zu bringen, auf 150° zu erhitzen bis die Stickstoffentwickelung aufhört und schliesslich bei 180 bis 200° den grössten Teil des Anilins abzudestilliren. Der Rücktand wird mit Salzsäure angesäuert. Die Lösung wird von etwas Diphenylamin und Harz abfiltrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten salzsaures p-Amidodiphenyl aus, auf Zusatz von Natriumsulfat der Rest dieser Base als schwer lösliches Sulfat. Aus dem Filtrat davon wird durch Alkali ein Gemisch von Anilin und o-Amidodiphenyl abgeschieden, welche Basen durch Fractionirung getrennt werden können. (D. P. 62309.)

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. stellen aromatische Nitro- und Amidoketone folgendermaassen dar (D. P. 58360). Durch Condensation von Chloral mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bilden sich Producte der allgemeinen Formel: $CCl^3CH<^{R}_{R}$ (wo R ein einwertiges Kohlenwasserstoffradical, wie Phenyl, Tolyl, Naphtyl u. s. w., bedeutet). Durch Salzsäureabspaltung können diese Körper leicht in Aethylenderivate der Formel $CCl^2=C<^{R}_{R}$ übergeführt werden. Nach Wallach gehen diese Tri- und Dichlorproducte bei vorsichtigem Nitriren in gechlorte Nitroproducte über; bei energischer Einwirkung von Salpetersäure wird aber die Gruppe CCl^3-CH und noch leichter die Gruppe $CCl^2=CH$ angegriffen, und es entstehen Ketone, welche dabei nitrirt werden. Es kann so z. B. übergeführt werden: $CCl^2=C<^{C^6H^5}_{C^6H^5}$ in $CO<^{C^6H^4\cdot NO^2(p)}_{C^6H^4\cdot NO^2(p)}$

Diese nitrirten Ketone gehen durch Reduction mit Zinn und Salzsäure leicht in die entsprechenden Amidoketone über. Dargestellt sind

1. Dinitrodiphenylketon Schmelzp. 189°, unlöslich in Wasser, krystallisirt gut aus Eisessig.

2. Diamidodiphenylketon Schmelzp. 237°, wenig löslich in Wasser; Acetylverbindung, Schmelzp. 235°.

3. Dinitro-di-p-tolylketon krystallisirt aus Essigsäure oder besser Essigäther, Schmelzp. 144°, unlöslich in Wasser.

4. Diamido-di-p-tolylketon; krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol in Prismen, unlöslich in Wasser, Schmelzp. 171–172°. Acetylverbindung, Schmelzp. 197–198°.

Nach P. Boessneck sowie O. Knöfler und Boessneck (Ber. **18**, 1516, **19**, 365, **20**, 3291, **21**, 782) entstehen bei der Einwirkung von Chloralhydrat auf die secundären und tertiären Basen des Anilins, namentlich in Gegen-

wart von Condensationsmitteln die entsprechenden p-Amidophenyloxytrichloräthane. Die Reaction liefert aber schlechte Ausbeute, und benutzt man vorher freies Chloral statt des Hydrats, so findet keine gegenseitige Condensation, sondern eine Polymerisation des Chlorals statt.

Anders verläuft indessen, wie G. Zierold im D. P. 61551 angiebt, die Reaction, wenn man das Chloral in Gegenwart geeigneter Lösungsmittel, z. B. Phenol, ohne besondere Condensationsmittel auf die genannten Basen einwirken lässt. Es ist gleichgültig, ob man das Lösungsmittel dem Chloral oder der entsprechenden Base vor der Mischung der Substanzen zusetzt, in beiden Fällen verläuft die Reaction nahezu quantitativ. Man erhält aus der Reactionsmasse von 14 Tln. Chloralanhydrid, 9 Tln. Phenol und 12 Tln. Dimethylanilin nach dem Auswaschen mit schwacher Natronlauge und auf Zusatz von Salzsäure das in Nadeln krystallisirende salzsaure Salz des Dimethyl-p-amidophenyloxytrichloräthans $H \cdot C \begin{cases} C^6H^4 \cdot N(CN^3)^2 \\ OH \\ CCl^3 \end{cases}$

Das freie Dimethyl-p-amidophenyloxytrichloräthan schmilzt bei 111°. Die Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schwach grün gefärbten Blättern. Das in gleicher Weise dargestellte Monomethyl-p-amidophenyloxytrichloräthan schmilzt bei 111—112°. Das Monoäthyl-p-amidophenyloxytrichloräthan bei 98°. Das Diäthyl-p-amidophenyloxytrichloräthan krystallisirt nicht; das salzsaure Salz desselben bildet Würfel.

Bei Behandlung der p-Amidophenyloxytrichloräthane mit Natronlauge im Dampfbade gehen dieselben unter Abspaltung von Chloroform in die entsprechenden alkylirten Amidobenzaldehyde über.

Schwefelkohlenstoff wirkt auf aromatische Monamine so ein, dass Derivate des Diphenylthioharnstoffs entstehen, auf Diamine nach den bisher bekannt gewordenen Thatsachen (Ber. **5**, 240; **8**, 293; **22**, 958; **21**, 1066) so, dass entweder Alkylenthioharnstoffe von der Form $SC<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>R^{II}$ oder $SC<\begin{matrix}HN \cdot R \cdot NH\\HN \cdot R \cdot NH\end{matrix}>CS$ oder dass Alkylensenföle $R^{II}<\begin{matrix}NCS\\NCS\end{matrix}$ entstehen.

Anders verhält sich indessen, wie Farbwerk Griesheim a. Main Wm. Noetzel & Co. im D. P. 58204 angiebt, das p-Phenylendiamin. Kocht man eine alkoholische Lösung von 2 Mol. desselben und 1 Mol. Schwefelkohlenstoff bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung, so erhält man eine krystallinische Masse, die nach dem Auswaschen mit Alkohol und Wasser durch Auskochen mit Säuren in einen basischen und einen neutralen Teil getrennt wird. Letzterer ist wahrscheinlich Phenylenthioharnstoff $C^6H^4<\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}>CS$. Die durch Ammoniak aus der sauren Lösung abgeschiedene Base ist symmetrischer Diamidodiphenylthioharnstoff $CS<\begin{matrix}NH \cdot C^6H^4 \cdot NH^2\\NH \cdot C^6H^4 \cdot NH^2\end{matrix}$. *Der Körper* schmilzt bei 195°. Seine Lösungen in Essigsäure, Salzsäure,

Salpetersäure geben mit Pikrinsäure, sowie mit Schwefelsäure krystallinische Füllungen. Der Körper soll zur Herstellung beizenfärbender Tetrazofarbstoffe Anwendung finden. An Stelle von Alkohol als Lösungsmittel lassen sich bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf p-Phenylendiamin auch Methylalkohol, Amylalkohol, Chloroform oder Aceton anwenden (D. P. 60152).

Diejenigen p-Oxyazosulfosäuren, welche in benachbarter Stellung zur Hydroxylgruppe nitrirt sind, lassen sich nach E. Täuber (D. P. 61571) durch Einwirkung von Ammoniak in die entsprechenden nitrirten Amidoazosulfosäuren umwandeln. Es wird z. B. die m-Nitro-p-oxyazobenzol-p-sulfosäure der Formel: $SO^3H-C_6H_4-NN-C_6H_3(OH)(NO_2)$ durch Erhitzen mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak glatt in die Nitroamidoazosulfosäure $SO^3H-C_6H_4-NN-C_6H_3(NH^2)(NO^2)$ übergeführt. Ueber m-Nitro-p-oxy-azoverbindungen ist wenig bekannt. Die meisten Diazoverbindungen reagiren nur sehr träge mit o-Nitrophenol. Eine Ausnahme macht nur Tetrazodiphenyl. Lässt man gleiche Molecüle Tetrazodiphenyl und o-Nitrophenol in Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken, so entsteht langsam, aber glatt innerhalb einiger Stunden das noch eine freie Diazogruppe enthaltende Zwischenproduct als olivbraune Masse, die durch Ansäuern in das gelbe Azodiazochlorid $C^6H^4-N^2-Cl$ | $C^6H^4-N^2-C^6H^3(OH)(NO^2)$ verwandelt wird. Beim Kochen mit Wasser geht dieses in die hellgelbe, Krystallnadeln bildende Oxyazoverbindung über: $C^6H^4\cdot OH$ | $C^6H^4-N^2-C^6H^3(OH)(NO^2)$ (Schmelzp. 200°), reagirt auch mit Aminen und Phenolen unter Bildung substantiver Baumwollfarbstoffe. Ein zweites Mol. Nitrophenol lässt sich nicht glatt anschliessen. Das weniger beständige Tetrazoditolyl reagirt mit o-Nitrophenol nicht so glatt wie Tetrazodiphenyl.

Die aus verschiedenen Amidosulfosäuren und Phenol erhältlichen Oxyazosulfosäuren liefern nun bei der Nitrirung mit Kalisalpeter und conc. Schwefelsäure quantitativ dieselben Nitrooxyazosulfosäuren, welche mittelst o-Nitrophenols darstellbar sind. So wird Sulfanilsäure und Phenol zu Oxyazobenzolsulfosäure combinirt, deren Nitrooxyazoverbindung eine gelbe mikrokrystallinische Masse bildet. Durch Behandlung derselben mit Ammoniak bei 160° entsteht die m-Nitro-p-amidoazobenzol-p-sulfosäure als dunkelrotbraunes krystallinisches Pulver, welches in heissem Wasser ziemlich leicht löslich ist und bei 300° noch nicht schmilzt. Ferner sind dargestellt worden:

Nitrooxysulfosäuren.	Nitroamidosulfosäuren.
2. Aus Metanilsäure: Goldgelbe Nadeln, Schmelzp. 236°.	Dunkelvioletes Pulver; das bronzefarbene Ammonsalz zersetzt sich bei 290°.
3. Aus Anilindisulfosäure. Gelbe, alkohollösliche Masse.	Dunkelbraunes leicht lösl. Pulver.

4. Aus o-Toluidinsulfosäure 1–2–4. Gelbe Krystalle, die bei 300° noch nicht schmelzen.	Rotgelbes Pulver; bräunliches Ammonsalz, das bei 280° sich zersetzt.
5. Aus p-Toluidinsulfosäure 1–4–2. Ziegelrote Nadeln, schmelzen bei 185° unter Zersetzung.	Dunkelbraunes, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver.
6. Aus p-Toluidinsulfosäure 1–4–2. Schwefelgelbe Blättchen, bilden bei 290° eine teerige Masse.	Dunkelgrauvioletes Pulver.
7. Aus Xylidinsulfosäure. Gelbe Blättchen, färben sich bei 150° rötlich, schmelzen bei 185° unter Zersetzung.	Dunkelbraunes krystallinisches Pulver.
8. Aus Benzidin-o-disulfosäure. Bräunlichschwarzes Pulver, mit gelber Farbe in heissem Wasser löslich.	
9. Aus Amidoazobenzolsulfosäure. Graugelbe Masse, in Wasser sehr schwer, leichter in Alkohol löslich.	Fast schwarzes Pulver; gelbbraunes krystallinisches Ammonsalz.

Die Société Anon. des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis stellt Monobenzoylderivate aromatischer Diamine her. 10 kg Benzidin z. B. werden in Toluol oder in einem anderen indifferenten Lösungsmittel bei 100° mit 7 kg Benzylchlorid (1 Mol.) 2 bis 3 Stunden erwärmt. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, mit viel Wasser ausgewaschen und mittelst Ammoniaks in die Base übergeführt.

Das Monobenzoylbenzidin ist in Wasser und Aether unlöslich, wenig löslich in Alkohol, Benzin und Schwefelkohlenstoff. Aus Alkohol in kleinen Krystallen abgeschieden, zeigt die Verbindung den Schmelzp. 203 bis 205°. Das salzsaure Salz ist unlöslich in Wasser und bildet mit salpetriger Säure ein Diazoderivat, das in Wasser von 60° löslich ist und sich in gelben Krystallen daraus abscheidet.

Das Monobenzoyltolidin zeigt den Schmelzp. 198° bis 200° und verhält sich übrigens wie das entsprechende Benzidinderivat. (D. P. 60332.)

Bei der Einwirkung von Schwefel auf gewisse Verbindungen, welche die Methylengruppe enthalten, werden die beiden Wasserstoffatome des Methylens durch Schwefel ersetzt. Auf diese Weise erhält man nach D. P. 57963 der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning durch Erhitzen von Benzylanilin $C^6H^5 \cdot NH \cdot CH^2 \cdot C^6H^5$ mit Schwefel auf 220° Thiobenzanilid vom Schmzp. 98° $C^6H^5 \cdot NH \cdot CS \cdot C^6H^5$; ferner Tetramethyldiamidothiobenzophenon $CS[C^6H^4 \cdot N(CH^3)^2]^2$, identisch mit dem von Baeyer in Ber. 20, 1731, beschriebenen Körper, aus Tetramethyldiamidodiphenylmethan, und ebenso Tetraäthyldiamidothiobenzophenon (identisch mit demjenigen des D. P. 39074).[1]) Die Verbindungen sollen zur Darstellung von Farbstoffen verwendet werden.

Naphtalinderivate. Eine dankenswerte Arbeit hat E. Täuber ausge-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 480; vgl. auch Kern in Bd. 10, 474.

führt, indem er die wichtigsten Angaben über sämtliche bekannte Naphthylamin- und Naphtolsulfosäuren systematisch zusammengestellt hat (Chem. Ind. 1872, 342). Es wird dadurch die Orientirung unter diesen für die Teerfarbenindustrie so wichtig gewordenen Säuren, deren Beschreibung in der chemischen Litteratur verstreut ist und oft Widersprüche enthält, ausserordentlich erleichtert. Wir geben mit Hülfe dieser Tabellen eine Aufzählung der Sulfosäuren, für deren nähere Charakteristik wir auf das Original verweisen, welches auch als Sonderabdruck in Gärtner's Verlag, Berlin 1892, erschienen ist.

I. α-Naphtylaminsulfosäuren.

1. Naphthionsäure 1,4[2]) (Piria), entsteht durch Erhitzen molecularer Mengen α-Naphtylamin und Schwefelsäure auf 180 bis 200° oder von 1 Tl. α-Naphtylamin und 4 bis 5 Tln. Schwefelsäure auf 100 bis 110°; glänzende Nadeln, in 4000 bis 4500 Tln. Wasser von 15° löslich.

2. Naphtalidinsulfosäure 1,5 (Laurent), durch Eintragen von salzsaurem α-Naphtylamin in 20- bis 25-proc. rauch. Schwefelsäure; Reduction der aus α-Naphtalinsulfosäure erhaltenen zwei Nitrosäuren; von den Na-Salzen der Amidosäuren ist das leichter lösliche das der 1-5-Säure, das schwerer lösliche das der Sulfosäure S; ferner durch Einwirkung von 20 proc. rauch. H^2SO^4 auf α-Acetnaphtalid in der Kälte. Mikroskop. Nadeln, in 950 Tln. Wasser von 15° löslich.

3. α-Naphtylaminmonosulfosäure S, 1, 8 (Schöllkopf D. P. 40571), durch Reduction des aus α-Naphtalinsulfosäure erhaltenen Gemenges der zwei Nitrosulfosäuren und Trennung der beiden Amidosulfsäuren durch die Na-Salze, deren schwerlösliches das der 1, 8-Säure ist. Weisse Nadeln, löslich in 4800 Tln. Wasser von 21°, in 240 Tln. siedenden Wassers.

4. α-Naphtylamin-β-monosulfosäure 1, 6 (Cleve), δ-Säure von Hirsch, durch Nitrirung von β-Naphtalinsulfosäure, Trennung der 3 Nitrosulfosäuren durch die Ba-Salze, deren am wenigsten lösliches durch Reduction die 1, 6-Säure liefert; feine Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

5. α-Naphtylamin-γ-monosulfosäure 1, 3 (Cleve), aus dem vorigen Nitrosulfosäuregemisch durch Reduction des zweitlöslichen Ba-Salzes erhalten; kleine gelbe Nadeln.

6. α-Naphthylamin-δ-monosulfosäure 1, 7 (Cleve), ebenso aus dem am leichtesten löslichen Ba-Salz, ferner durch Erhitzen von α-Naphtylamin-disulfosäure 1, 2, 7 mit Wasser auf 230° (Kalle & Co.), krystallisirt mit $1H^2O$.

7. α-Naphtylamin-δ-monosulfosäure, wahrscheinlich 1, 2 (Chem. Fabrik Grünau, D. P. 56563), durch Erhitzen naphthionsaurer Salze auf 200 bis 250°, durch Erwärmen von Naphthionsäure mit 5 Tln. conc.

[2]) Die erste Zahl giebt die Stellung der NH^2-Gruppen an, die folgenden diejenigen der Sulfogruppen.

Schwefelsäure auf 120 bis 130° (Hirsch, nach ihm identisch mit Säure 1, 6). Leichter löslich als alle α-Isomeren.

8. α-Naphtylamin-ε-disulfosäure 1, 3, 8 (Act. Ges. f. Anilinfabr., D. P. 45776), durch Sulfuriren von Naphtalin mit rauch. H^2SO^4 bei gewöhnlicher Temperatur (⅔ 1, 6-, ⅓ 1, 5-Naphtalindisulfosäure), Nitriren, Reduction der beiden Nitrodisulfosäuren, aus dem leichter löslichen Na-Salz der Amidodisulfosäuren, oder durch Nitriren der Naphtalindisulfosäuren des D. P. 45229 und Reduction, oder durch Sulfuriren von Naphtalin mit conc. H^2SO^4 bei 90 bis 120°, Nitriren, Abscheidung der Nitrodisulfosäure durch Eingiessen in NaCl-Lösung und Reduction derselben; krystallisirt in Schuppen.

9. α-Naphtylamin-δ-disulfosäure 1, 4, 8 (Schöllkopf, D. P. 40571), durch Erwärmen von 1 Tl. α-Naphtylaminmonosulfosäure S mit 3 Tln. 10 proc. Schwefels., oder wie oben aus der 1, 5-Naphtalindisulfosäure aus dem schwerer löslichen Na-Salz des Amidodisulfosäuren-Gemisches.

10. α-Naphthylamindisulfosäure I von Dahl (D. P. 41957) durch Erhitzen von α-Naphtylamin mit 4 bis 5 Tln. 25 proc. rauch. H^2SO^4 auf 120°, Umwandlung des Disulfosäuren-Gemenges in Ca-Salze, Extraction der trocknen Salze mit 96 proc. Alkohol, wobei das Ca-Salz der Säure I in Lösung geht. Die Säure in Wasser äusserst löslich, vielleicht identisch mit Alén's α-Disulfosäure (No. 13).

11. α-Naphtylamindisulfosäure II von Dahl 1, 4, 6 (D. P. 41957), wie vorhin, der Rückstand von Ca-Salz wird mit 85 proc. Sprit ausgekocht, oder Naphthionsäure wird mit 3·5 Tln. 25 proc. rauch. H^2SO^4 bei 30° behandelt, Darstellung der Ca-Salze, Extraction mit 85 proc. Sprit. Die in Nadeln krystallisirende Säure ist in heissem Wasser sehr leicht lösl., in absol. Alkohol unlöslich.

12. α-Naphtylamindisulfosäure III von Dahl, 1, 4, 7 (D. P. 41957); dargestellt wie bei 10. und 11., der in Sprit unlösliche Rückstand ist das Ca-Salz der Säure. Ferner durch Erhitzen von α-Naphtylamin-δ-monosulfosäure mit conc. H^2SO^4 auf 80 bis 140°. Die Säure ist in 20 Tln. siedendem Wasser löslich.

13. α-Naphtylamin-α-disulfosäure, wahrscheinlich 1, 3, 6, von Alén, durch Nitriren des α-Naphtalindisulfosäurechlorids, Trennung der Mono- und Dinitroverbindung mittelst Benzols, Erhitzen der leichter löslichen mit Wasser auf 150° und Reduction der Nitrodisulfosäure. Die Säure ist sehr löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether.

14. α-Naphtylamin-β-disulfosäure 1, 3, 7 (Alén), durch Nitriren des β-Naphtalindisulfosäurechlorids, Erhitzen der Nitroverbindung mit Wasser auf 130 bis 150°, Reduction der Nitrodisulfosäure. Leicht löslich in Wasser schwer in Alkohol.

15. α-Naphtylamindisulfosäure der Chem. Fabr. Grünau, wahrscheinlich 1, 2, 5. Durch Behandlung der Säure No. 7 mit rauchender H^2SO^4.

16. α-Naphthylamindisulfosäure 1, 2, 7, von Kalle & Co., durch

Erhitzen der Salze der Säure No. 17 mit Wasser auf 230°. Feine Nadeln, schwer lösliches Ba-Salz.

17. α-Naphtylamintrisulfosäure 1, 2, 4, 7 (Höchster Farbwerke D. P. 22545), durch Erhitzen von Naphthionsäure mit 3 bis 4 Tln. 40 proc. rauch. H^2SO^4 auf 120°; giebt beim Erwärmen mit Salpetersäure Naphtolgelb S.

18. α-Naphtylamintrisulfosäure 1, 3, 6, 8 (H. Koch D. P. 56058), durch Nitrirung der Naphtalintrisulfosäure des D. P. 38281 und Reduction des Nitroproducts.

II. β-Naphtylaminsulfosäuren.

1. β-Naphtylamin-α-monosulfosäure 2, 8 (Bad. An. und Sodafabr. D. P. 20760), durch Erhitzen von β-Naphtylamin mit 3 Tln. conc. H^2SO^4 auf 100° und Abscheidung des Reactionsproducts mit Wasser erhält man 50 Proc. α-Säure, 10 Proc. β-Säure und 40 Proc. γ-Säure. Bei Extraction des Gemisches der Na-Salze mit Sprit bleibt das Salz der α-Säure zurück. — Kurzes Erwärmen von β-Naphtylamin mit 3 Tln. 20 proc. rauch. H^2SO^4 bis auf 85° liefert α-Säure neben 70 Proc. γ-Säure. — Anhaltende Einwirkung von 3 Tln. conc. H^2SO^4 auf schwefelsaures β-Naphtylamin bei 15 bis 20° liefert neben 55 Proc. γ-Säure α-Säure und Spuren β-Säure. — Ferner dargestellt durch Erhitzen von β-Naphtol-α-monosulfosäure mit wässrigem Ammoniak unter Druck. Nadeln, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in Sprit fast unlöslich.

2. β-Naphtylamin-β-monosulfosäure 2, 6 (Brönner, D. P. 22547). Durch Erhitzen von Schäffer's β-Naphtolmonosulfosäure mit wässrigem Ammoniak auf 180° oder im Ammoniakgas bei 200 bis 250°. Durch Erhitzen von β-Naphtylamin mit Schwefelsäure auf 200°. — Erhitzen von β-Naphtylamin-α-monosulfosäure, sowie γ-Säure mit der 3 fachen Menge conc. H^2SO^4 auf 160° liefert ein Gemenge von β- u. δ-Säure. — In Wasser viel schwerer löslich als α-Säure.

3. β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure 2, 5 (Dahl u. Co., D. P. 29084). Durch Erwärmen von β-Naphtylamin mit 3 Tln. 20 proc. rauch. H^2SO^4 bis auf 85° neben α-Säure; Na-Salze werden mit Sprit ausgekocht, der gelöste Teil wird in Ba-Salze übergeführt; aus dem leichter löslichen Teil der letztern die γ-Säure gewonnen; s. ferner oben. Aus β-Acetnaphtalid mit der 5 fachen Menge conc. H^2SO^4 bei 20 bis 30°. Lange feine Nadeln, in kaltem Wasser sehr schwer löslich.

4. β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure, wahrscheinlich 2,7 (Cassella & Co., D. P. 43740). Durch Erhitzen von β-Naphtolsulfosäure F mit 2 Tln. 20 proc. Ammoniak oder von Naphtalindisulfosäure mit Natronlauge und Ammoniak auf 250°; durch Erhitzen von β-Naphtylamin oder β-Naphtylamin-α- oder γ-monosulfosäure mit 3 facher Menge conc. H^2SO^4 auf 160° neben β-Säure. In warmem Wasser leichter löslich als die Brönner'sche Säure (β), lange glänzende Nadeln.

5. β-Naphtylamin-α-disulfosäure (Amido-R.-Säure), 2, 3, 6,

durch Erhitzen von R-Säure mit wässrigem Ammoniak unter Druck oder in Ammoniakgas bei 200—250°.

6. β-Naphtylamin-γ-disulfosäure (Amido-G-Säure) 2, 6, 8 (Gans & Co., D. P. 35019). Erwärmen von schwefelsaurem β-Naphtylamin mit 3 Tln. 20 proc. rauch. H^2SO^4; Erhitzen von G-Salz im Ammoniakgas auf 200 bis 250°; Behandlung von β-Naphtylamin-β-monosulfosäure mit 4 Tln. 20 proc. rauch. N^2SO^4 unterhalb 20°. In Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich, giebt mit Diazoverbindungen keine Farbstoffe.

7. β-Naphtylamin-δ-disulfosäure 2, 3, 7 (Cassella & Co., D. P. 46711). Durch Erhitzen von β-Naphtol-δ-disulfosaurem Na mit 25 proc. Ammoniak auf 200°. In heissem Wasser leicht löslich.

8. β-Naphtylamindisulfosäure 2, 1, 6. Aus Säure No. 2 durch Behandlung mit 3 Tln. 20 proc. rauch. H^2SO^4 bei gewöhnlicher Temperatur neben wenig Säure No. 6). Weisse Nädelchen, in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol schwer.

9. u. 10. β-Naphtylamindisulfosäuren I u. II von Armstrong u. Wynne, wahrsch. 2, 1, 5 und 2, 5, 7. Behandlung von β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure mit 4 Tln. 20 proc. rauch. H^2SO^4 unterhalb 20°. Das normale K-Salz der Säure I ist schwerer löslich als das der Säure II, welches als saures Salz abgeschieden wird.

11. β-Naphtylamindisulfosäure C 2, 4, 8 (Cassella & Co.) Naphtalindisulfosäure 1, 5 wird nitrirt, das Nitrirungsgemisch mit Soda gesättigt, das ausfallende Na-Salz reducirt. In Lösung bleibt die Nitrodisulfosäure 1, 4, 8. Krystallisirt in concentrisch gruppirten Prismen.

12. β-Naphtylamindisulfosäure von Andresen 2, 4, 7. Die entsprechende Nitrosäure bildet sich in geringer Menge beim Nitriren von Naphtalindisulfosäure 1, 6.

13. β-Naphtylamindisulfosäure von Freund (D. P. 27346), angeblich durch Nitrirung von α- u. β-Naphtalindisulfosäure und Reduction.

14. β-Naphtylamintrisulfosäure, wahrsch. 2, 3, 6, 8 (Landshoff, D. P. 27378). Erwärmen von β-Naphtoltrisulfosäure des D. P. 22038 in Ammoniakgas bei 200 bis 250°.

III. α-Naphtolsulfosäuren.

1. α-Naphtolsulfosäure von Schäffer, 1, 2. Durch Erwärmen von α-Naphtol mit 2 Tln. conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade; durch Behandlung von α-Naphtol mit schwach rauchender H^2SO^4 in der Kälte neben Säure 1, 4; das Na-Salz der 1, 2-Säure bleibt in siedendem Alkohol ungelöst. Lange, weisse Nadeln, leicht löslich in Wasser und in Alkohol, Schmp. 101°.

2. α-Naphtolsulfosäure von Nevile und Winther, 1, 4. Aus Naphthionsäure mittelst der Diazoverbindung; durch Erhitzen von Naphthionsäure mit 50 proc. Natronlauge auf 240 bis 260°; beim Sulfuriren von α-Naphtol neben Säure No. 1; durch Kochen von α-Naphtoldisulfosäure 1, 2, 4 mit verdünnten Mineralsäuren. Durchsichtige Tafeln, in Wasser leicht löslich, schmilzt bei 170° unter Gasentwickelung.

3. α-Naphtolmonosulfosäure 1, 3 (Bad. An. u. Sodafabr., D. P. 57910). Alkalischmelze der Naphtalindisulfosäure 1, 3 bei 200 bis 220°, oder der Amido-G-Säure und Eliminirung der NH^2-Gruppe. Ferner durch Erhitzen der α-Naphtylamin-ε-disulfosäure (D. P. 45776) mit Wasser oder Säure auf 150 bis 250° oder Kochen der Säure mit 75 proc. H^2SO^4 und Umwandlung der α-Naphtylaminmonosulfosäure 1, 3 in die Naphtolsulfosäure durch Erhitzen mit verd. Säuren oder mittelst der Diazoverbindung.

4. α-Naphtolmonosulfosäure L., 1, 5. Aus Naphtalidinsulfosäure mittelst der Diazoverbindung, oder durch Verschmelzen der Naphtalindisulfosäure 1, 5 mit Aetznatron bei 180°. Zerfliessliche Krystallmasse, Schmelzp. zwischen 110 und 120°.

5. α-Naphtolmonosulfosäure von Liebmann u. Studer, wahrsch. 1, 7. Aus α-Naphtol durch Erwärmen mit 4 Tln. conc. H^2SO^4 auf 130°. Das Ba-Salz ist in Wasser und in verdünntem Alkohol leicht löslich.

6. α-Naphtolmonosulfosäure S. 1, 8. Kochen der Diazoverbindung aus α-Naphtylaminsulfosäure S mit Wasser oder Säure und Erhitzen des entstandenen Naphtosultons mit wässrigem Ammoniak liefert das NH^4-Salz der Säure, die aus dem Bleisalz frei dargestellt wird. Stralig-krystallinische Masse, in Wasser sehr leicht lösl. Schmelzp. 106 bis 107°.

7. α-Naphtoldisulfosäure 1, 2, 4. Durch Sulfurirung von α-Naphtol mit viel rauch. H^2SO^4 unterhalb 100°, bis eine Probe mit Diazoverbindungen keinen Farbstoff mehr liefert.

8. α-Naphtoldisulfosäure ε; 1, 3, 8. Aus α-Naphtylamin-ε-disulfosäure mittelst der Diazoverbindung. Das Na-Salz bildet sehr leicht lösl. Prismen; durch wasserentziehende Mittel wird leicht das Sulton gebildet, welches in kaltem Wasser sehr schwer lösl. ist. Die freie Sultonsulfosäure ist leicht lösl. krystallisirt in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 241°.

9. α-Naphtoldisulfosäure S oder δ; 1, 4, 8 (Schöllkopf, D. P. 40571). Erwärmen von Naphtosulton mit 2 bis 3 Tln. conc. H^2SO^4 im Wasserbade; oder aus α-Naphtylamin-δ-disulfosäure mittelst der Diazoverbindung. Durch Einwirkung wasserentziehender Mittel, z. B. conc. H^2SO^4 bis 100°, auf die Säure wird das Naphtosulton gebildet. Dies bildet mit NH^3 Sulfamidsulfosäure.

10. α-Naphtoldisulfosäure 1, 2, 7; durch lange Einwirkung von conc. H^2SO^4 auf α-Naphtol bei 100—110°, oder von viel rauchender H^2SO^4, wobei vorübergehend die Trisulfosäure 1, 2, 4, 7 gebildet wird. Wahrsch. Bestandteil der Säuren nach D. P. 20716 und nach 32291.

11. α-Naphtoldisulfosäure 1, 4, 6. (Dahl, D. P. 41957); aus Dahl's α-Naphtylamindisulfosäure II mittelst der Diazoverbindung.

12. α-Naphtoldisulfosäure 1, 4, 7: ebenso aus Dahl's α-Naphtylamindisulfosäure III.

13. α-Naphtoltrisulfosäure 1, 2, 4, 7 (Bad. An. u. Soda-Fabr., D. P. 10785), durch Erwärmen von α-Naphtol mit 4 Tln. 50 proc. rauch.

H^2SO^4 auf 40 bis 50°. Die Säure giebt keine Azofarbstoffe, wird durch Erwärmen mit Salpetersäure in Naphtolgelb S verwandelt.

14. α-Naphtoltrisulfosäure 1, 3, 6, 8, für Chromotrope (Koch, D. P. 56058); Nitrirung von Naphtalintrisulfosäure des D. P. 38281 in conc. H^2SO^4-Lösung, Reduction des Nitroproductes, Umwandlung der Amidosäure in die Diazoverbindung u. s. w. Die Säure bildet ein Sulton und dies mit Ammoniak Sulfamid.

15. α-Naphtoltrisulfosäure von Bayer & Co. (D. P. 40893). Darstellung von Naphtalintetrasulfosäure durch Erhitzen von Naphtalin mit 5 Tln. 40 proc. rauch. H^2SO^4 auf 160° und Verschmelzen des Na-Salzes jener mit wenig Wasser und 0·6 Tln. NaHO bei 180°.

IV. β-Naphtolsulfosäuren.

1. β-Naphtol-α-monosulfosäure 2, 8 (Croceinsulfosäure von Bayer & Co., D. P. 18027). Durch Eintragen von β-Naphtol in 2 Tle. conc. H^2SO^4 bei Temp. unter 60°, neben wenig Schäffer'scher Säure. Das Na-Salz der 2, 8-Säure wird von Alkohol gelöst. Mit einem Diazochlorid wird zunächst die Schäffer'sche Säure zu Azofarbstoff gebunden, welcher ausgesalzen wird. Die Säure entsteht ferner aus β-Naphtylamin-α-sulfosäure mittelst der Diazoverbindung. Die Säure zersetzt sich beim Eindampfen ihrer Lösung; Na-Salz äusserst lösl. in Wasser. Mit verd. Salpetersäure entstehen Nitroproducte (Croceingelb).

2. Schäffer's β-Naphtolmonosulfosäure 2, 6; durch Erwärmen von β-Naphtol mit 2 Tln. conc. H^2SO^4 auf dem Wasserbade, neben wenig 2, 8-Säure; durch Erhitzen molecularer Mengen β-Naphtol und conc. H^2SO^4 auf 100 bis 105°, neben β-Naphtol-δ-monosulfosäure; durch Erwärmen von β-Dinaphtyläther mit 2 bis 3 Tln. conc. H^2SO^4 auf 90 bis 100°; durch Kalischmelze aus β-Naphtalindisulfosäure. Blättrige Krystalle vom Schmelzp. 125°, in Wasser und in Alkohol leicht löslich.

3. β-Naphtol-γ-monosulfosäure 2, 5 (Dahl u. Co. D. P. 29084) aus der β-Naphtylamin-γ-sulfosäure mittelst der Diazoverbindung.

4. β-Naphtol-δ-monosulfosäure F, wahrsch. 2, 7. (Cassella & Co., D. P. 42112); durch Verschmelzen von α-Naphtalindisulfosäure mit Aetznatron bei 200 bis 250°, bis Dioxynaphtalin zu entstehen beginnt; aus β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure; durch Erhitzen von β-Naphtol und conc. H^2SO^4 auf 100 bis 105° neben Schäffer-Säure. Wasserhaltige Nadeln vom Schmelzp. 89°; Zersetzung bei 150°; in Wasser und in Alkohol leicht löslich.

5. β-Naphtol-α-disulfosäure 2, 3, 6, R-Säure (Farbwerke Höchst, D. P. 3229); durch Erhitzen von β-Naphtol mit 3 Tln. conc. H^2SO^4 auf 100 bis 110°, Extraction der Na-Salze, wobei das R-Salz ungelöst bleibt; ferner durch Erhitzen von Schäffer-Säure mit Kaliumpyrosulfat und wenig H^2SO^4 auf 120 bis 130°. Zerfliessliche Nadeln, in Wasser sowie in Alkohol äusserst löslich, in Aether unlöslich.

6. β-Naphtol-β (oder γ-) disulfosäure 2, 6, 8, G-Säure (Höchster

Farbwerke, D. P. 3229). Darstellung wie bei No. 5, das Na-Salz wird durch Alkohol gelöst; ferner durch Behandlung von β-Naphtol mit 4 bis 5 Tln. engl. H^2SO^4 unterhalb 60°; aus β-Naphtylamin-γ-disulfosäure.

7. β-Naphtol-δ-disulfosäure 2, 3, 7 (Cassella, D. P. 44070). Erhitzen von β-naphtol-δ-sulfosaurem Na mit 2 Tln. conc. H^2SO^4 auf 120°. Das Na-Salz der Säure ist in Alkohol schwer löslich.

8. β-Naphtol-disulfosäure C 2, 4, 8 (Cassella & Co.). Aus β-Naphtylamindisulfosäure C mittelst der Diazoverbindung.

9. β-Naphtoldisulfosäure von Gürke u. Rudolph (D. P. 38281); Constitution unbekannt. Durch Erhitzen von Naphtalin mit 8 Tln. 24 proc. rauch. H^2SO^4 auf 180° oder mit 6 Tln. 40 proc. rauch. H^2SO^4 auf dem Wasserbade, Verschmelzen der entstandenen Naphtalintrisulfosäure als Na-Salz mit ½ Tl. Aetznatron und ebensoviel Wasser bei 170 bis 180°.

10. β-Naphtoltrisulfosäure, wahrsch. 2, 3, 6, 8 (Höchster Farbwerke, D. P. 22038). Durch Erhitzen von β-Naphtol oder dessen Mono- oder Disulfosäure mit 4 bis 5 Tln. 20 proc. rauch. H^2SO^4 auf 140 bis 160°.

Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik (D. P. 57910) stellt die 1, 3-α-Naphtolmonosulfosäure dar durch Eliminirung der Amidogruppe und Ersatz einer Sulfogruppe durch Hydroxyl in der β-Naphtylamindisulfosäure G s. oben S. 425. Es ist hierbei gleichgültig, in welcher Reihenfolge diese Operationen vorgenommen werden; man verfährt entweder so, dass man die Diazoverbindung der Amido-G-säure durch Kochen mit Alkohol zersetzt und die so entstehende Naphtalindisulfosäure mit Aetzalkalien bei 200 bis 220° verschmilzt, oder so, dass man die nach Angabe der Patentschrift No. 53076[1]) aus der Amido-G-säure dargestellte Amidonaphtolsulfosäure in die Diazoverbindung verwandelt und letztere durch Kochen mit Alkohol zersetzt. Das Natronsalz, sowie die freie Säure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Statt der im D. P. 53934[2]) genannten ζ-Naphtol-α-β-disulfosäure wird nach D. P. 57856 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik die δ-Naphtosultonsulfosäure des D. P. 57388[3]) der Einwirkung von Ammoniak unterworfen. Dabei entsteht ebenfalls eine für Azofarben geeignete Naphtolsulfamidsulfosäure.

Das 2-3-Dioxynaphtalin wird nach D. P. 57525 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik dargestellt, indem man entweder das sog. R-salz direct mit Aetzalkalien verschmilzt oder das bei diesem Verfahren zunächst als Zwischenproduct entstehende Natronsalz der Dioxynaphtalinmonosulfosäure bei 280 bis 320° C. der Alkalischmelze unterwirft. Ferner entsteht das 2-3-Dioxynaphtalin beim Erhitzen des Natronsalzes der genannten Dioxynaphtalinmonosulfosäure R für sich oder mit Mineralsäuren unter Druck. Der Schmelzpunkt des schön krystallisirenden Products liegt bei 160 bis 161°. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung eine intensive Blaufärbung.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 477. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 478. — [3]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 479.

Das 2-3-Dioxynaphtalin verleiht den dasselbe enthaltenden Azofarbstoffen den Charakter von Beizenfarbstoffen.

Nach D. P. 53915 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. bildet sich bei der Entwickelung von salpetrigsauren Salzen auf das (β^1-α^1)-Dioxynaphtalin in Gegenwart einer Säure eine Nitrosoverbindung, welche mit Chrom- oder Eisensalzen auf Baumwolle aufgedruckt oder auf mit Metallsalzen vorgebeizte Wolle gefärbt, licht- und luftechte dunkelbraune bis schwarzbraune Lacke bildet.[1]) Das gleiche Verhalten zeigt nach Zus. P. 59268 die Nitrosoverbindung desjenigen Dioxynaphtalins, welches durch Verschmelzen der Schäffer'schen β-Naphtol-β-monosulfosäure mit Alkalien entsteht (2 : 6 oder β^1-β^3-Dioxynaphtalin); dieselbe bildet namentlich mit Chromsalzen auf der Faser sehr echte Lacke.

Die $\beta^1\beta^4$-Naphtalindisulfosäure, welche nach Weinberg (Ber. **20**, 2906) einen grossen Teil der α-Naphtalindisulfosäure von Ebert & Merz (Ber. **9**, 592) ausmacht, wurde bis jetzt nach dem Verfahren von letzteren dargestellt, wobei nur 30 bis 35 Proc. erhalten werden. Es entstehen bei diesem Verfahren nicht weniger als drei, wahrscheinlich sogar vier verschiedene isomere Disulfosäuren des Naphtalins, nämlich die Armstrong'sche γ-, die Ewer & Pick'sche α-β-, die β^1-β^4-Naphtalindisulfosäure und Spuren der isomeren β^1-β^3-Säure. Die Säure, aus welcher die wichtige β^1-β^4-Naptholsulfosäure (Säure F) dargestellt wird, lässt sich nach H. Baum (D. P. 61730) in guter Ausbeute ohne Bildung von α-Verbindungen aus der β-Naphtalinmonosulfosäure oder deren Salzen erhalten. Es entsteht hierbei, nur in ganz untergeordneter Menge, die leicht trennbare β^1-β^3-Naphtalindisulfosäure. β-Naphtalinsulfosaures Natrium wird mit Schwefelsäuremonohydrat auf 160 bis 180° erwärmt. Die Sulfogruppe tritt dann ein in β-Stellung. Beim Eindampfen der Calciumsalzlösung, bis die Lösung 30 Proc. Salz enthält, und Erkaltenlassen krystallisirt die β^1-β^3-Säure zum weitaus grössten Teil als Kalksalz aus. Das gelöste Salz wird in das Natriumsalz übergeführt und dieses zur Trockne verdampft. Beim Behandeln desselben mit warmem Wasser geht nur das β^1-β^4-Salz in Lösung.

Oder in geschmolzene β-Naphtalinsulfosäure wird die moleculare Menge Kaliumpyrosulfat eingetragen, worauf man noch Schwefelsäuremonohydrat zusetzt. Es bildet sich dann fast ausschliesslich β^1-β^4-Disulfosäure. Aus der Lösung der Kaliumsalze scheidet sich das Salz der β^1-β^3-Säure bei genügendem Eindampfen zuerst ab. (Es ist zu bemerken, dass Ebert und Merz bereits angegeben haben, bei ihrem Verfahren zur Disulfurirung des Naphtalins entstehe zunächst β-Naphtalinmonosulfosäure.)

Dahl & Co. in Barmen stellen eine neue Dioxynaphtalinmonosulfosäure aus α-Naphtylamindisulfosäure dar. Die im D. P. 41957 beschriebene α-Naphtylamindisulfosäure II,[2]) deren Kalksalz in 80 proc. Spiritus löslich ist, hat sich bis jetzt als technisch wertlos erwiesen. Beim Schmelzen

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 488. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **10**, 464.

des Natronsalzes dieser Säure, welche nach dem im D. P. 41957 beschriebenen Sulfurirungsverfahren in erheblicher Menge entsteht (ca. 30 Proc. des Sulfurirungsgemenges), mit Aetznatron kann sowol die Amido- als auch eine Sulfogruppe mit Leichtigkeit entfernt und durch die OH-Gruppe ersetzt werden. Die auf diese Art erhaltene Dioxynaphtalinmonosulfosäure, welche, da das Ausgangsmaterial ein α-Naphtylaminderivat ist, eine Hydroxylgruppe in der α-Stellung besitzt, krystallisirt aus salzhaltigem Wasser in schmalen Blättchen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind. Ihr neutrales Natronsalz ist in Wasser und starkem Alkohol (95 Proc.) sehr leicht löslich und krystallisirt daraus ebenfalls in schmalen Blättchen. Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung eine schwach grünlich blaue Färbung, die rasch in Braun übergeht. Mit salpetriger Säure entsteht eine schwerlösliche gelbbraune Nitrosoverbindung. Mit Diazoverbindungen giebt die Dioxynaphtalinsulfosäure wertvolle rote bis blaue Azofarbstoffe. (D. P. 57114.)

Aus der 1, 2, 4, 7-Naphtylamintrisulfosäure des D. P. No. 22545 ist von Kalle & Co. die 1, 2, 7-α-Naphtylamindisulfosäure (s. S. 422) dargestellt worden durch Erhitzen der Salze der ersteren, z. B. des Calciumsalzes, mit Wasser unter Druck auf 230°. Durch Erhitzen mit 80proc. Schwefelsäure am Rückflusskühler oder mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Wasser allein unter Druck wird sie in die δ-Naphtylamin-β-sulfosäure (1, 7) von Cleve (Bull. soc. chim. **29**, 415) übergeführt. Die durch Abspalten der Amidogruppe erhaltene Naphtalindisulfosäure giebt beim Schmelzen mit Natronhydrat das gewöhnliche $\beta^1\beta^4$-Dioxynaphtalin vom Schmelzp. 186°. (D. P. 62634.)

Gewisse Sulfosäuren des β-Naphtylamins lassen sich wie Immerheiser im D. P. 57023 angiebt, in Nitro-β-naphtylaminsulfosäuren überführen, wenn man sie, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, der Einwirkung starker Salpetersäure unterwirft. Die so entstehenden Nitramidosäuren besitzen die unerwartete Eigenschaft auf Wolle und Seide aus schwachsaurem Bad mit schön gelber Farbe aufzufärben. Speciell beansprucht wird die Nitrirung der 2, 8-β-Naphtylamin-α-Sulfosäure des D. P. 20760 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.

Während durch Schmelzen von Resorcin mit Anilin und salzsaurem Anilin bezw. Chlorzink- oder Chlorcalciumanilin Oxydiphenylamin entsteht, gelingt es nicht, auf dieselbe Weise aus Dioxynaphtalin (2, 7) vom Schmelzp. 186° das entsprechende Phenylamido-β-naphtol zu erhalten. Man gewinnt diesen Körper und dessen Homologe aber, wie Kalle & Co. im D. P. 60103 angeben, durch Erhitzen von Dioxynaphtalin mit freiem Anilin auf 190°. Die Schmelze wird mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und der Rückstand in sehr verdünnter Natronlauge gelöst; auf Zusatz von etwas überschüssiger Natronlauge fällt das Natriumsalz aus. Das freie Phenylamido-β-Naphtol krystallisirt aus Benzol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 160°.

Das durch Verschmelzen der 1, 8-Naphtylaminsulfosäure (Erdmann,

Ann. **247**, 318 und Schulz, Ber. **20**, 3161) mit Alkali entstehende 1, 8-Amidonaphtol geht nach D. P. 62289 der Badischen Anilin- und Sodafabrik bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure je nach der Menge und Concentration des angewendeten Sulfurirungsmittels und der bei der Sulfurirung angewendeten Temperatur in zwei durch ihre Löslichkeit verschiedene Sulfosäuren über. Das 1, 8-Amidonaphtol ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser. Aus Benzol-Ligroïn krystallisirt dasselbe in farblosen langen Nadeln, welche bei 95 bis 97° C unter Zersetzung schmelzen. Die Base löst sich sowohl in Alkalien wie in Salzsäure. Sie bildet in saurer Lösung mit Nitrit eine Diazoverbindung, welche mit Aminen und Phenolen zu Azofarbstoffen vereinigt werden kann. Mit Schwefelsäure von 66° B. bei 5 bis 10° entsteht eine Monosulfosäure, die in kaltem, sowie in heissem Wasser schwer löslich ist. In der Wärme entsteht eine in Wasser sehr leicht lösliche, in verdünnter Schwefelsäure schwer lösliche Disulfosäure. Beide Säuren können diazotirt werden.

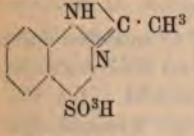
Diejenige Amidonaphtoldisulfosäure, welche aus der Naphtalintrisulfosäure des D. P. 38281 durch Nitriren, darauffolgendes Reduciren und Verschmelzen der erhaltenen α-Naphtylamintrisulfosäure mit Alkalien entsteht und wahrscheinlich eine β^1-β^3-Disulfosäure des 1, 8-Amidonaphtols ist, eignet sich nach D. P. 62368 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. vorzüglich zur Darstellung von Azofarbstoffen, während andere Amidonaphtoldisulfosäuren wegen ihrer Unbeständigkeit oder weil sie unbedeutende Nuancen geben (D. P. 53023)[1]), sich als unbrauchbar erwiesen haben. Wie aus ihrer Doppelnatur als Amin und Phenol folgt, liefert die erwähnte Amidonaphtoldisulfosäure zwei Reihen von Azofarbstoffen, je nachdem man die Kupplung in saurer oder alkalischer Lösung vornimmt. Doch gelingt die Kupplung in saurer Lösung nur bei Anwendung der einfachen Diazoverbindungen der Benzolreihe. Die beanspruchten Combinationen sind blau, rot und violet.

Alén hat durch Reduction von Dinitronaphtalindisulfosäure mit Schwefelammon eine Diamidonaphtalindisulfosäure dargestellt. Die erstere war durch Nitriren des Naphtalin-α-disulfosäurechlorids (2 · 7) und Ueberführung des Chlorids in die Säure erhalten. Die Diamidonaphtalin-α-disulfosäure liefert bei Behandlung mit Nitrit in saurer Lösung keine Tetrazoverbindung, sondern geht in eine nicht reactionsfähige Verbindung über. L. Cassella & Co. hat nun, von der Naphtalin-β-disulfosäure (2, 6) ausgehend, eine Diamidonaphtalin-β-disulfosäure erhalten, welche eine Tetrazoverbindung liefert, die sich mit Aminen und Phenolen zu wertvollen Tetrazofarbstoffen vereinigen lässt. Naphtalin-β-disulfosaurer Kalk wird mit Schwefelsäuremonohydrat angerührt und mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure bei 20 bis 30° behandelt. Die mit Wasser verdünnte heisse Lösung wird mit Kochsalz versetzt, und das auskrystallisirte

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 324.

dinitronaphtalin-β-disulfosaure Natrium wird mit Eisen und Salzsäure reducirt. Man kann auch von der Mononitronaphtalin-β-disulfosäure (D. P. 27346) ausgehen; oder man kann das Gemisch der α- und β-Naphtalindisulfosäure nitriren und reduciren und die Endproducte trennen. Die Dinitroverbindung des Naphtalin-α-disulfosauren Natriums fällt auf Zusatz von Kochsalz in der Hitze aus, diejenige der β-Verbindung scheidet sich aus dem Filtrat nach wiederholtem Kochsalzzusatz beim Erkalten aus. Man kann auch das durch vollständiges Aussalzen erhaltene Gemenge der Dinitroverbindungen reduciren und die vom Eisen befreite Lösung der Diamidosulfosäuren mit Salzsäure versetzen, wobei die Diamidonaphtalin-β disulfosäure sofort ausfällt, die α-Verbindung erst nach längerer Zeit in der Kälte auskrystallisirt. (D. P. 61174).

Durch Behandlung der o-Naphtylendiaminsulfosäure (Ber. **19,** 1720) mit Eisessig hat M. Lange in Amersfoort die Acetylverbindung dieser Säure dargestellt, welche in Wasser leicht löslich ist und sich daraus mit Kochsalz ausfällen lässt. Für sich allein erhitzt oder in der Wärme mit Mineralsäuren behandelt, geht sie unter Bildung von Essigsäure bezw. Wasser in eine Anhydroverbindung über, die Aethenylnaphtylendiaminsulfosäure.



Direct wird die letztere Verbindung erhalten, wenn man auf die Naphtylendiaminsulfosäure Acetylchlorid einwirken lässt, indem beide Phasen der Reaction neben einander verlaufen. Die Aethenylnaphtylendiaminsulfosäure hat antipyretische sowie antiseptische Eigenschaften (D. P. 57942).

Die α-Naphtyloxaminsäure von Ballo (Ber. **6,** 247), welche man auch durch Erhitzen von α-Naphtylamin mit Oxalsäure erhalten kann, lässt sich nach M. Lange in Amersfoort durch Behandeln mit Salpetersäure in eine nahezu einheitliche Mononitroverbindung, die α-Nitro-α-naphtyloxaminsäure $C^{10}H^6 < \begin{matrix} NH \cdot CO \cdot CO^2H\,(1) \\ NO^2\,(4) \end{matrix}$ überführen. Bei der Nitrirung darf die Temperatur nicht zu hoch steigen, da sonst der Rest der Oxalsäure angegriffen und das Nitro-α-naphtylamin weiter nitrirt wird. Die Concentration der Salpetersäure ist nicht von wesentlichem Einfluss auf das Endergebnis. Die Nitro-α-Naphtyloxaminsäure bildet feine, hellgelbe Nadeln, welche sich in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser und Alkohol leicht lösen. Sie schmilzt bei 190 bis 195°. Erwärmt man die gelbgefärbten alkalischen Lösungen, so findet Zersetzung der Säure unter Abscheidung von α-Nitro-α-naphtylamin statt. Dieselbe Zersetzung tritt beim Kochen der Säure mit verdünnten Mineralsäuren ein. Das so entstehende Nitro-α-naphtylamin $C^{10}H^6 < \begin{matrix} NH^2\,(1) \\ NO^2\,(4) \end{matrix}$ ist identisch mit dem von Liebermann dargestellten α-α-Nitronaphtylamin (Ann. **183,** 232). Es krystallisirt in gelben Nadeln, welche bei ca. 190° schmelzen. In verdünnten Säuren löst es sich in der Wärme. Durch anhaltendes Kochen mit Natronlauge geht es in Nitronaphtol über (D. P. 58227).

R. Hirsch beschreibt im D. P. 57491 die Darstellung von zwei Nitro-β-Naphtylaminen. Wenn das Nitrat des α-Naphtylamins in abgekühlte Schwefelsäure eingetragen wird (nach dem Verfahren des D. P. 30989)[1]), so entsteht ein schwarzes Harz, aus welchem nur geringe Mengen Nitronaphtylamin zu gewinnen sind. Besser verläuft die Reaction mit β-Naphtylamin. Es entstehen zwei Nitronaphtylamine, in welchen die Nitrogruppe in einer α-Stellung und in einer anderen Kernhälfte als die Amidogruppe sich befindet. Dasjenige Nitronaphtylamin, welches als Hauptproduct der Reaction gebildet wird, giebt ein gelbes schwefelsaures Salz, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist und sich beim Eingiessen der Nitrirungsmasse in kaltes Wasser ausscheidet. Die aus diesem Salz dargestellte Base bildet, aus Benzol oder Alkohol auskrystallisirt, rote lange Nadeln vom Schmelzp. 143°; ihre Acetylverbindung schmilzt bei 197°. Die Salze werden durch Wasser teilweise dissociirt und die Diazotirung gelingt deswegen nur in stark saurer Lösung. Das durch Kochen der Diazoverbindung mit Wasser erhaltene Nitronaphtol bildet lange gelbe Nadeln vom Schmelzp. 148°. Das durch Reduction erhaltene Naphtylendiamin bildet ein schwer lösliches salzsaures Salz. Die Acetylverbindung der Base schmilzt bei 260°. Die Base lässt sich sulfuriren.

Nitroso-β-naphtylaminsulfosaure Salze (1·2·6) entstehen durch Behandeln der Meldola'schen Nitroso-β-naphtolsulfosäure (aus Schäffer'schem Salz, s. Ber. **13**, 1994) oder von deren Salzen mit Ammoniak. Die Umsetzung erfolgt schon teilweise bei gewöhnlicher Temperatur. Zweckmässiger ist es, nach D. P. 60120 von Kalle & Co. in Biebrich, 1 Tl. Mononatriumsalz der Nitrosonaphtolsäure mit 1 Tl. Ammoniak (25 proc.) etwa 3 Std. auf 60° unter Druck zu erhitzen. Das nitrosonaphtylaminsulfosaure Natron bildet grüne Blättchen, welche in Wasser ziemlich leicht mit gelbgrüner Farbe löslich sind. Die freie Säure bildet schöne gelbe Nadeln. Die Lösung giebt auf Zusatz von Essigsäure und Eisenvitriol nicht wie die Nitrosonaphtolsulfosäure ein Naphtolgrün. Die Säure reagirt leicht mit Phenolen und Aminen.

Nach dem D. P. Nr. 38424[2]) wird eine p-Tolyl-β-naphtylaminsulfosäure dargestellt, indem β-naphtolmonosulfosaures Natron mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin 6 Stunden auf 200° C. erhitzt wird. The Clayton Aniline Co. hat nun gefunden, dass durch directe Sulfurirung von o-Tolyl-β-naphtylamin mit der drei- bis fünffachen Menge Schwefelsäuremonohydrat oder rauchender Schwefelsäure bei einer Temperatur von 25 bis 45° C. ein Gemisch von zwei o-Tolyl-β-naphtylaminmonosulfosäuren entsteht, welche durch die verschiedene Löslichkeit der Kalksalze getrennt werden. Die dem fast unlöslichen Kalksalz entsprechende Säure wird als o-Tolyl-β-naphtylaminmonosulfosäure A und die dem löslichen Kalksalz entsprechende Säure als o-Tolyl-β-naphtylaminsulfosäure B be-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 7, 416. — [2]) Ibid. 9, 471.

zeichnet. Das Natronsalz der Säure A krystallisirt in kugelförmigen Drusen; das Kalksalz bildet nadelförmige Blättchen; die freie Säure feine, silberglänzende Blättchen. Das Natronsalz, sowie das Kalk- und Barytsalz der Säure B bilden silberglänzende Blättchen. Die mittelst der Säure A dargestellten roten Azofarbstoffe zeichnen sich durch blauen, die mit Hülfe der Säure B hergestellten durch einen gelben Strich aus. (D. P. 57370.)

Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik giebt im D. P. 58614 die Darstellung einer Amidonaphtoxylessigsäure und einer Sulfosäure derselben an. Durch Einwirkung von Chloressigsäure auf α- oder β-Naphtol sind von Spica (Gaz. chim. ital. **16**, 438) eine α- und eine β-Naphtoxylessigsäure (Naphtylglycolsäure) dargestellt worden, von der Formel: $C^{10}H^7 \cdot O \cdot CH^2 \cdot CO^2H$. In gleicher Weise entstehen Sulfoderivate derselben, wenn man Chloressigsäure auf Naphtolsulfosäuren unter geeigneten Bedingungen einwirken lässt; so erhält man z. B. aus der Schäffer'schen β-Naphtolsulfosäure eine β-Naphtoxylessig-β-sulfosäure $C^{10}H^6 < \begin{matrix} OCH^2 \cdot CO^2H \\ SO^3H. \end{matrix}$. Zu technischer Verwendung sind derartige Glycolsäurederivate bis jetzt nicht gelangt; jedoch leiten sich von denselben durch Nitrirung und Reduction neue aromatische Glycolsäuren ab, welche gleichzeitig den Charakter des (α-) Naphtylamins, eines Naphtoläthers und einer Carbonsäure in sich vereinigen und einer ausgedehnten technischen Anwendung fähig sind. Insbesondere vermögen sie sich mit Diazo- und Tetrazoverbindungen zu neuen Farbstoffen zu vereinigen, welche sich vor den bekannten Azofarbstoffen durch neue Eigenschaften auszeichnen. Beim Reduciren der Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure entsteht zunächst das α-Amido-β-naphtoxylessigsäureanhydrid, $C^{10}H^6 \begin{matrix} NH-CO \\ O-\!\!-CH^2 \end{matrix}$ Diese geht alsdann durch Erhitzen mit starker Alkalilauge in die α-Amido-β-naphtoxylessigsäure, $C^{10}H^6 < \begin{matrix} NH^2 \\ O-CH^2 \cdot CO^2H, \end{matrix}$ bezw. ein Salz derselben über.

In entsprechender Weise leitet sich von der β-Naphtoxylessig-β-sulfosäure ab die α-Amido-β-naphtoxylessig-β-sulfosäure, $C^{10}H^5(SO^3H) < \begin{matrix} NH^2 \\ O \cdot CH^2 \cdot CO^2H \end{matrix}$ und deren inneres Anhydrid.

Die α-Nitro-β-naphtoxylessigsäure bildet derbe, blassgelbe Nadeln vom Schmelzp. 190—192°, schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in heisser Essigsäure, Eisessig oder Alkohol. Das bei der Reduction intermediär entstehende Anhydrid bildet weisse Nädelchen vom Schmelzp. 200 bis 205°, welche in Wasser kaum, schwer in Aether oder kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol oder in kaltem Eisessig löslich sind. Mit Diazoverbindungen reagirt dieses Anhydrid nicht. Die α-Amido-β-naphtoxylessigsäure bildet schwach bräunlich gefärbte glänzende Nädelchen; dieselben sind in kaltem Wasser mässig, in heissem sehr leicht löslich: Säuren scheiden aus der gut abgekühlten Lösung vorübergehend die freie Amidosäure ab. Die α-Nitro-β-naphtoxyl-β-sulfosäure bildet gelbe, in Wasser leicht lösliche Nädelchen. Das innere Anhydrid derselben bildet in Form seines

Natronsalzes glänzende Blättchen. Das α-amido-β-naphtoxylessig-β-sulfosaure Natron bildet ein undeutlich krystallinisches Pulver.

Das Diamidobenzidin (Ber. chem. Ges. **23**, 797) geht nach E. Täuber durch Erhitzen mit Mineralsäuren unter Druck bei 180°, indem Ammoniak abgespalten wird, in Diamidocarbazol über:

$$\begin{matrix} C^6H^3<{}^{(p)NH^2}_{(o)NH^2} \\ | \\ C^6H^3<{}^{(o)NH^2}_{(p)NH^2} \end{matrix} = NH^3 + \begin{matrix} C^6H^3-NH^2 \\ | \quad >NH \\ C^6H^3-NH^2 \end{matrix}$$

Das Diamidocarbazol krystallisirt aus Alkohl in Nadeln, die bei 230° dickflüssig werden und sich zersetzen. Das Sulfat ist in Wasser sehr schwer löslich. Dasselbe ist nicht identisch mit der im D. P. 46438[1]) beschriebene Verbindung. Aus mDiamidotolidin erhält man Diamidodimethylcarbazol. Dies bildet ein in feinen Nadeln krystallisirendes schwefelsaures Salz, welches in Wasser wesentlich leichter löslich ist als das entsprechende Salz des Diamidocarbazols. Die aus Alkohol krystallisirte Base schmilzt bei ca. 280° zu einer schwarzen Masse zusammen. Die Körper sollen zur Darstellung von Tetrazofarbstoffen Verwendung finden (D. P. 58165).

2. Di- u. Triphenylmethanfarbstoffe.

Aus dem nach D. P. 53937 dargestellten Diamidodiphenylmethan[2]) lässt sich leicht Parafuchsin erhalten, indem man nach D. P. 61146 der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning ein Gemenge von Diamidodiphenylmethan, Anilin und salzsaurem Anilin der Oxydation unterwirft. Als Oxydationsmittel dienen: Azobenzol, Eisenoxydverbindungen, Arsensäure, ferner Nitrophenol, Nitronaphtalin, Nitrobenzol u. dergl., gleichzeitig mit Eisensalzen. Es gelingt auch, die Darstellung des Diamidodiphenylmethans mit der Darstellung des Parafuchsins in eine Operation zu vereinigen, indem man das Anhydroformaldehydanilin in Anilinlösung mit salzsaurem Anilin und einem der oben genannten Oxydationsmittel behandelt, z. B. mit Eisenchlorür und Nitrobenzol so lange auf 170° erhitzt, bis die Schmelze Metallglanz zeigt. Nach dem Abtreiben des überschüssigen Anilins und Nitrobenzols wird die Masse mit Essigsäure behandelt und das Parafuchsin ausgesalzen.

Mit den bisher gebräuchlichen Methoden der Fuchsinfabrikation werden nur solche Fuchsine erzeugt, die aus Wasser leicht krystallisiren, und zwar nur Parafuchsin und das „gewöhnliche Fuchsin", letzteres in den verschiedensten Modificationen. Während ersteres einen einheitlichen Körper repräsentirt, ist letzteres ein Gemenge verschiedener Triamidotriphenylmethanderivate. Durch eine einfache Reaction lässt sich z. B. in dem gewöhnlichen salzsauren Rosanilin Parafuchsin leicht nachweisen. Dasselbe giebt beim Lösen in etwas concentrirter Salzsäure und Versetzen mit einigen Körnchen chlorsauren Kalis zunächst eine intensiv grüne Färbung und beim

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **11**, 525. — [2]) Ibid. **13**, 475.

nachherigen Eingiessen in Wasser blauviolete Krystalle. Sämtliche Homologe des Parafuchsins zeigen in reinem Zustand diese Reaction nicht. Ein einheitliches Homologon des Parafuchsins, nämlich Triamidotri-o-tolylcarbinol lässt sich nun nach D. P. 59775 der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. in folgender Weise erhalten. Dasselbe ist wahrscheinlich identisch mit dem Fuchsin, welches Rosenstiehl und Gerber durch gemeinschaftlicher Oxydation von 1 Mol. as-m-Xylidin mit 2 Mol. Toluidin erhalten haben. Bei der Darstellung werden aber die grossen Mengen Rückstände des letzteren Verfahrens vermieden, ebenso das schwierig zu beschaffende as-m-Xylidin.

Die Methode kann in zweierlei Art ausgeführt werden, entweder dadurch, dass man Diamidoditolylmethan mit o-Toluidin, oder dass man die Formaldehydverbindung des o-Toluidins mit o-Toluidin in Gegenwart eines starken Ueberschusses von salzsaurem o-Toluidin der Einwirkung oxydirender Agentien, wie z. B. Nitrobenzol und Eisensalze etc., unterwirft. Da beim Erhitzen von Diamidodiphenylmethan mit salzsaurem o-Toluidin letzteres an die Stelle des Anilinrestes im Diamidodiphenylmethan tritt, so ist es verständlich, warum man zu demselben Rosanilin gelangt, auch wenn man an Stelle des Diamidoditolylmethans das Diamidotolylphenylmethan oder Diamidodiphenylmethan verwendet. An Stelle von Anhydroformaldehyd-o-toluidin lässt sich die entsprechende Formaldehydverbindung des Anilins oder eines anderen aromatischen Amins verwenden, wenn dieselbe nur mit o-Toluidin Diamidotolylmethan bildet.

Es werden z. B. 10 Tle. Anhydroformaldehyd-o-Toluidin, 10 Tle. o-Toluidin, 50 Tle. salzsaures o-Toluidin im emaillirten Kessel unter Zusatz von 12 Tln. Nitrotoluol und 1 Tl. Eisenfeile oder 3 Tln. Eisenchlorür 2 bis 3 Stunden auf 170° erhitzt. Sodann werden o-Toluidin und Nitrotoluol mit Wasserdampf abgeblasen, und das Fuchsin wird aus der Lösung mit Kochsalz gefällt. Das salzsaure Triamidotritolylcarbinol fällt aus Wasser amorph aus; aus Alkohol krystallisirt es dagegen in langen Nadeln. Der Schmelzp. der Leukobase liegt bei 160 bis 162°. Bei Spaltung mit Salzsäure entstehen o-Toluidin und ein Diamidoditolylketon vom Schmelzp. 210°.

Es ist bisher noch nicht gelungen, die verschiedenen Leukaniline durch Condensation der aromatischen Amine mit Ameisensäure oder deren Estern in technisch brauchbarer Weise herzustellen.[1]) Die Bildung dieser Amidotriphenylmethanderivate unter Anwendung von Ameisensäureestern erfolgt aber nach D. P. 61815 der Société anon. des matieres colorantes et produits Chimiques de St. Denis glatt, wenn man die Temperatur von 140 bis 150° innehält, und umso besser, je höher die Wertigkeit der Alkoholradicale in den Ameisensäureestern ist. Man benutzt deshalb die Formiate des Glycols, Glycerins, Erythrits oder Mannits, deren Siedepunkt über 140° liegt. Dieselben werden durch Erhitzen des betreffenden Alkohols mit Oxalsäure dar-

[1]) Vgl. D. P. 29964 in Techn.-chem. Jahrb. 7, 423.

gestellt und durch Destillation in reinem Zustande gewonnen. Das Glycerinmonoformiat $C^3H^5(OH)^2 \cdot OCHO$ geht zwischen 160 u. 180° über. Mit dieser Flüssigkeit erhitzt man z. B. Dimethylanilin bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure auf 140 bis 150°. Ein durch die Reactionsmasse geleiteter Luftstrom nimmt das sich bildende Wasser fort. Nach Uebersättigen mit Natron und Abtreiben des überschüssigen Dimethylanilins erhält man die bei 173° schmelzende Leukobase des Hexamethylvioletts. Man braucht hierbei nicht die fertigen Ameisensäureester anzuwenden, sondern man kann die diese bildenden Stoffe nach dem Abdestilliren des Wassers mit Dimethylanilinsulfat oder den analogen Basen erhitzen. Mit Diäthylanilin erhält man eine Leukobase vom Schmelzp. 92°, mit Methylbenzylanilin eine solche, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist.

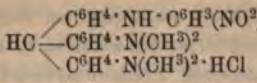
Dieselbe Société stellt durch Behandeln von Fuchsin oder Methylviolet mit einer Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure bei 0° wertvolle Nitrofarbstoffe her. Der Farbstoff aus Methylviolet färbt Wolle, Seide, sowie tannirte Baumwolle violetblau; das Nitroproduct aus Fuchsin färbt granatrot. Je nach der Menge der angewandten Salpetersäure entstehen mehr oder weniger nitrirte Producte. (D. P. 59220.)

Die wichtigen, unter dem Namen „Patentblau" im Handel vorkommenden Säurefarbstoffe (vgl. D. P. 46384, 48523, 50293, 50440)[1]), welche Sulfosäuren der m-Oxytetraalkyldiamidotriphenylcarbinole darstellen, liefern, wie die Höchster Farbwerke im D. P. 60961 angeben, durch Oxydation wertvolle blaue Farbstoffe, welche die tierische Faser im sauren Bade echt indigblau färben. Die Oxydation dieser Sulfosäuren erfolgt schon durch Behandeln derselben mit rauchender Schwefelsäure, viel glatter aber in wässriger Lösung bei Anwendung von Eisenoxydsalzen oder Chromsäure. Z. B. von Tetramethyl-Patentblau (Monocalciumsalz der Disulfosäure des m-Oxytetramethyldiamidotriphenylcarbinols) werden 2 Tle. in der 100fachen Menge Wasser gelöst und mit einer Lösung von 6 Tln. Ferrisulfat in 100 Tln. Wasser erhitzt. Dann wird mit Kreide gefällt und das Filtrat eingedampft. Die neuen Farbstoffe sind kupferrote wasserlösliche Pulver. Die wässrige Lösung ist sehr stabil, nur beim Erhitzen mit Natronlauge wird Methylamin (bezw. Aethylamin etc.) abgespalten und die blaue Farbe geht in Violet über. Die Färbungen auf Wolle übertreffen an Echtheit gegen Seife und Licht alle analogen Erzeugnisse. Nach D. P. 60961 wird die Oxydation der Sulfosäuren von m-Oxytetramethyl- (äthyl-) diamidotriphenylcarbinol, m-Oxydimethyl- (äthyl-) dibenzyldiamidotriphenylcarbinol, nach dem Zusatz D. P. 61478 auch die der Sulfosäuren aus den m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylcarbinolen und deren Alkylderivate beansprucht.

Durch Einwirkung von Chlordinitrobenzol ($Cl:NO^2:NO^2 = 1:2:4$) auf m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylmethan in alkoholischer Lösung stellen die Höchster Farbwerke Dinitrophenol-m-amidotetraalkyldiamido-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 11, 489; 12, 460, 462, 499.

triphenylmethan dar:



Durch Oxydation dieser Leukobase entsteht ein Farbstoff von gelbgrüner Nüance. Er ist in heissem Wasser leicht löslich, ziemlich leicht in Alkohol und in Essigsäure. Das Zink-, sowie das Bleidoppelsalz des Farbstoffs ist schwer löslich. Obwol der Körper ein basischer Triphenylmethanfarbstoff ist, lässt er sich auf tierische Faser in saurem Bade gerade so wie Säuregrün auffärben (D. P. 63026).

Rosanilin-Farbstoffe werden nach D. P. 62339 von L. Cassella & Co. in Frankfurt a. M. in der Weise dargestellt, dass Diamidoderivate des Diphenylmethans in Lösung bei Gegenwart von Monaminen oxydirt werden. Wichtig ist die Methode namentlich für die Bildung von Sulfosäuren der Rosanilinreihe. Als Diphenylmethanderivate werden am besten das Tetramethyldiamidodiphenylmethan, die Dimethyldibenzyldiamidodiphenylmethanmono- und -disulfosäure, die Trimethylbenzyldiamidodiphenylmethanmonosulfosäure bezw. die analogen Aethylverbindungen verwendet. Die Sulfosäuren werden durch Einwirkung von Formaldehyd auf Methylbenzylanilinsulfosäure u. dgl. erhalten. Als Amine finden hauptsächlich Verwendung: Mono- und Dimethylanilin, Monomethyl-o-toluidin, Methylbenzylanilinsulfosäure bezw. die analogen Aethylverbindungen, ferner o-Toluidin, Benzyl-o-toluidinsulfosäure, Dibenzylanilindisulfosäure. Als Oxydationsmittel benutzt man zweckmässig Kaliumbichromat.

Das Diamidobenzhydrol und dessen in der Amidogruppe alkylirte Derivate vereinigen sich nach D. P. 58483 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. mit Leichtigkeit bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln mit den Hydroxylsubstitutionsproducten des Benzols und Naphtalins zu Leukokörpern, die bei der Oxydation wertvolle Farbstoffe liefern. Anwendbar sind Phenole, Resorcin, Pyrogallol, α- und β-Naphtol, die verschiedenen Dioxynaphtaline, deren Carbonsäuren und Sulfosäuren; auch das Dimethyl- bezw. Diäthylmonoamidobenzhydrol condensirt sich glatt mit genannten Componenten zu wolcharakterisirten Verbindungen.

Als Condensationsmittel wird am besten concentrirte Schwefelsäure verwendet. Die Condensation der einzelnen Componenten zu neuen Leukobasen bezw. Leukosäuren erfolgt bei verschiedenen Temperaturen. Das Ende der Reaction erkennt man in allen Fällen an dem Verschwinden der zuerst gelben Farbe der Schmelze. Die Leukobase wird aus der mit Eiswasser verdünnten und mit Natronlauge abgestumpften nur noch schwach sauren Flüssigkeit mit essigsaurem Natron ausgefällt und in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd zum Farbstoff oxydirt: derselbe wird aus der Lösung seines Chlorhydrats mittelst Kochsalz und Chlorzink als Chlorzinkdoppelsalz abgeschieden. Die bei der Condensation des Hydrols mit α- und β-Naphtol entstehenden Leukobasen werden sulfurirt und dann erst der Oxydation unterworfen. Die grauen, grünen und blauen Farbstoffe sind zum Teil beizenfärbend.

Die genannten Hydrole vermögen bei Gegenwart von Condensationsmitteln, wie z. B. concentrirter Schwefelsäure, nach dem Zus. D. P. 58969 auch direct mit aromatischen Kohlenwasserstoffen Leukoverbindungen einzugehen, welche bei der Oxydation in Farbstoffe übergeführt werden können. Bei Anwendung der Monosulfosäuren z. B. des Benzols oder Naphtalins wirken gleiche Molecule der Componenten auf einander ein, was mit den nicht sulfurirten Kohlenwasserstoffen nicht der Fall ist. Die Disulfosäuren vermögen sich nur noch schwer mit den Hydrolen zu vereinigen. Brauchbare Resultate erhält man durch Vereinigung von Tetraalkyldiamidobenzhydrol mit Naphtalin-α- und Naphtalin-β-monosulfosäure. Die erhaltenen Leukodiphenylnaphtylmethansulfosäuren werden durch Oxydation in Farbstoffe übergeführt, welche Wolle in saurem Bade lebhaft grün anfärben.

Die Diamidobenzhydrole vereinigen sich bei Gegenwart von Condensationsmitteln (conc. Schwefelsäure) schon bei gewöhnlicher Temperatur auch mit den mononitrirten Phenolen und Naphtolen zu Leukobasen, welche bei der Oxydation in Farbstoffe von schöner Nüance, aber wenig grosser Lichtechtheit übergehen. Mit Benzoësäure und den höheren Homologen derselben liefern die Hydrole, besonders das Tetramethyldiamidobenzhydrol, Leukocarbonsäuren, deren Oxydationsproducte lichtechter sind als obige Nitroproducte und die mit Chrom vorgebeizte Wolle schön grün und walkecht anfärben, sich vor allem aber für den Zeugdruck eignen. Die Vereinigung der Carbonsäuren mit den Hydrolen unter Anwendung von concentrirter Schwefelsäure als Condensationsmittel erfolgt langsam bei Wasserbadtemperatur, rascher, aber weniger vorteilhaft, bei 120 bis 130°. (Zus.-D. P. 60606.)

Während Sulfosäuren benzylirter Amidoderivate des Triphenylcarbinols, welche die Sulfogruppe im Benzylrest enthalten, längst verwendet werden, sind entsprechende, von dem Anhydrid der Triphenylmethancarbonsäure sich ableitende Farbstoffe bisher unbekannt geblieben. Man kann nach D. P. 59996 der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu solchen gelangen, wenn man an Stelle von Dialkyl-m-amidophenolen die bisher nicht dargestellten Benzylalkyl-m-amidophenole nach D. P. 44002[1]) verwendet und die entstehenden Farbstoffe in üblicher Weise in Sulfosäuren überführt. Aethylbenzyl-m-Amidophenol entsteht, wenn man monoäthylmetanilsaures Natrium in wässeriger Lösung mit Benzylchlorid und Natronlauge erwärmt; das Natriumsalz der Aethylbenzylmetanilsäure aussalzt und dasselbe der Kalischmelze unterwirft. Das Aethylbenzyl-m-Amidophenol bildet eine hellbraune, in Alkohol, Aether, Benzol, sowie in Alkalien lösliche Krystallmasse. Zwei Mol. desselben werden mit 1 Mol. Phtalsäureanhydrid nach D. P. 44002 condensirt. Das symmetrische Diäthyldibenzylrhodamin bildet ein braunrotes grünglänzendes Pulver, das in Wasser unlöslich, in Benzol sowie in Alkohol leicht löslich ist. Durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure von 30 Proc. Anhydridgehalt bei 5 bis 10° geht es in eine Sulfosäure über, deren wässrige Lösung rot mit stark gelbgrüner Fluorescenz ist.

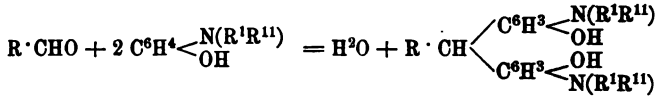
[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 486.

Die alkylirten Rhodamine lassen sich nur schwierig sulfuriren. Bekannt ist nur das aus dem symmetrischen Diphenylrhodamin durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure gewonnene Product. Dieses Säurerhodamin zeigt aber eine bedeutend rotstichigere Nüance als der nicht sulfurirte Farbstoff. Diejenigen Säurerhodamine aber, welche man durch Condensation der beiden Sulfophtalsäuren mit dem m-Amidophenol und seinen Abkömmlingen und den Aethern des m-Amidophenols und deren Alkylderivaten erhält, zeigen nach W. Majert (D. P. 61690) die Nüance und Echtheit der basischen Rhodamine. Bei diesen Farbstoffen befindet sich die Sulfogruppe im Phtalsäurerest, während sie bei den durch Sulfurirung erhaltenen Säurerhodaminen wahrscheinlich in den Phenolkern eintritt. Sie können ebenso wie die basischen Rhodamine zum Färben von Wolle und Seide verwendet werden. Technischen Wert haben die Farbstoffe aus den Sulfophtalsäuren und m-Aethylamidophenol, m-Dimethylamidophenol, m-Diäthylamidophenol, m-Methyläthylamidophenol, m-Phenylamidophenol, m-o-Tolylamidophenol, m-p-Tolylamidophenol, m-Xylylamidophenol, m-α-Naphtylamidophenol und den Aethern dieser Körper. Man stellt dieselben dar, indem man entweder die zweifachsauren Salze der Sulfophtalsäuren oder deren Anhydride oder aber die freien Sulfophtalsäuren bei einer Temperatur von 150 bis 200° mit oder ohne Anwendung von Condensationsmitteln auf die m-Amidophenole oder deren Alkyläther einwirken lässt.

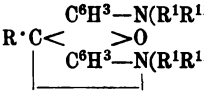
Durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf salzsaures Tetramethyl-m-phenylendiamin in Gegenwart eines Condensationsmittels entsteht, wenn man die Operation in einem offenen Gefäss vornimmt, nach W. Majert ein orange färbender Farbstoff, welcher sich durch Erhitzen mit Chlorzink und Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr nicht verändert. Ganz anders aber verläuft der Process im zugeschmolzenen Rohr bei 170 bis 190°. Es entsteht dann ein prachtvoll roter Farbstoff, welcher die Eigenschaften eines Rhodamins besitzt. Ganz denselben Farbstoff wie Tetramethyl-m-phenylendiamin liefert m-Amidodimethylanilin. Analoge Farbstoffe entstehen aus m-Amidodiäthylanilin und Tetraäthyl-m-phenylendiamin, doch verläuft der Process beim Tetraäthyl-m-phenylendiamin unter Bildung orange gefärbter Nebenproducte weniger glatt. Statt der salzsauren kann man auch die schwefelsauren Salze anwenden. Die Anwendung eines Condensationsmittels ist nicht durchaus erforderlich. (D. P. 61867.)

Die bislang nicht angeführte Condensation aromatischer Aldehyde mit m-Amidophenolen geht nach D. P. 62574 der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. glatt von statten. Auf 1 Mol. Aldehyd werden 2 Mol. Amidophenol angewendet. Die Operation kann entweder in alkoholischer Chlorzinklösung, in Eisessiglösung unter Zusatz von wenig concentrirter Schwefelsäure oder Chlorzink, mit wenig concentrirter Salzsäure und Chlorzink, oder endlich auch nur mit concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmung vorgenommen werden. Leichter als Benzaldehyd reagiren die verschiedenen Oxy- und Amidobenzaldehyde, am leichtesten die Nitrobenzaldehyde. Letztere

reagiren mit den alkylirten m-Amidophenolen in alkoholischer Chlorzinklösung bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter Selbsterwärmung.



Diese Leukobasen bilden leicht ein inneres Anhydrid und werden leicht, schon durch den Luftsauerstoff, zu Triphenylmethanfarbstoffen oxydirt:



Bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure wirkt diese selbst oxydirend, indem sich während des Processes schweflige Säure entwickelt. Die in der Amidogruppe methylirten m-Amidophenole bilden leichter Farbstoffe, als die entsprechend äthylirten oder phenylirten, bei welchen so hoch erhitzt werden muss, dass sich gleichzeitig Sulfosäuren bilden. Die Farbstoffe sind bronzeglänzende oder rotbraune Pulver, deren wässrige oder alkoholische Lösungen rot bis violet sind und, wie die Rhodamine, lebhaft fluoresciren. Beansprucht werden die Combinationen von: Benzaldehyd, m- oder p-Nitrobenzaldehyd, o-, m-, p-Oxybenzaldehyd einerseits mit in der Amidogruppe mono- oder dimethylirten oder äthylirten m-Amidophenolen.

Nach weiteren Untersuchungen über die Synthese rhodaminähnlicher Diamidodiphenylmethanfarbstoffe kann man an Stelle von Methylenchlorid in dem Verfahren des D. P. 54190[1]) auch Acetaldehyd bezw. Paraldehyd, freie Ameisensäure oder ein Gemisch von Glycerin und Oxalsäure anwenden. Lässt man diese Körper auf in der NH^2-Gruppe mono- oder dimethylirtes (bezw. äthylirtes) m-Amidophenol oder dessen Salze bei 170 bis 180° unter Anwendung von Condensationsmitteln einwirken, so entstehen Farbstoffe vom Charakter des Rhodamins. Diejenigen aus Monomethyl- (bezw. Aethyl-) m-amidophenol sind gelbstichig rot, die aus Dimethyl- (bezw. Aethyl-) m-amidophenol gewonnenen blaustichig rot. (D. P. 58788 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.)

Diketone, wie z. B. Benzil, sowie die Nitrobenzile, vereinigen sich nach D. P. 57151 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. mit tertiären m-Amidophenolen zu roten basischen Farbstoffen, welche ähnliche Eigenschaften wie die des D. P. 54190 zeigen.[1]) Es genügt, die Componenten ohne Zusatz eines Condensationsmittels zusammen zu schmelzen, um zu den neuen Farbstoffen zu gelangen. Man kann auf Benzil, als ein Diketon, 2 oder 4 Mol. eines m-Oxyanilins einwirken lassen, jedoch ist es vorteilhaft, mit 4 Mol. zu arbeiten. Die aus der Lösung der Schmelze in verdünnter Salzsäure ausgesalzenen Farbstoffe bilden grüne, metallglänzende, spröde Massen, welche sich zu einem roten Pulver zerreiben lassen. Sie sind in

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 486.

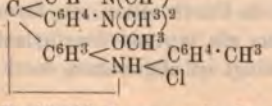
kaltem Wasser schwer, sehr leicht aber in heissem und schwach angesäuertem Wasser löslich. In Alkohol lösen sie sich mit bläulich roter Farbe und gelbroter Fluorescenz auf. In Aether sind sie so gut wie unlöslich. Der aus Benzil und m-Dimethylamidophenol erhaltene Farbstoff färbt Seide schön bläulich rot und besitzt ein wesentlich grösseres Färbevermögen als das Rhodamin. Er eignet sich speciell zum Färben von Baumwolle. Mit dem Einführen von Nitrogruppen in das Benzil werden die Farbstoffe blauer.

Durch Einwirkung von Bichromaten auf o- und p-Amidophenol stellt die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation nach D. P. 59964 Producte dar, welche gebeizte oder ungebeizte Baumwolle, sowie Wolle und Seide echt braun färben. Diese Farbstoffe lassen sich auch unmittelbar auf der Faser erzeugen. Die Oxydation mit Kaliumchromat geschieht in wässriger, salzsaurer Lösung. Der Farbstoff aus o-Amidophenol löst sich in heissem Wasser mit tief gelbbrauner Farbe; Alkohol löst mit dunkelbrauner, verdünnte heisse Natronlauge mit olivenbrauner Farbe. In Aether und in Benzol ist der Farbstoff unlöslich. Auf gebeizter Baumwolle werden damit gelblich braune Töne erzeugt. Das Product aus p-Amidophenol zeigt im allgemeinen ein ähnliches Verhalten; dasselbe färbt jedoch die Faser dunkler, rot- bis schwarzbraun.

Die durch Einwirkung von Resorcin auf p-Toluidin, sowie auf m-Xylidin in bekannter Weise herstellbaren Oxybasen, m-Oxyphenyl-p-tolylamin und m-Oxyphenyl-m-xylylamin lassen sich durch Behandeln ihrer Alkalisalze mit Chlormethyl oder Chloräthyl in Aether überführen. Diese letzteren Verbindungen, nämlich:

1. m-Methoxyphenyl-p-tolylamin $CH^3O_{(3)}C^6H^4 \cdot NH_{(1)}C^6H^4 \cdot CH^3{}_{(4)}$
(ein bei 360° destillirendes Oel, welches bei längerem Stehen erstarrt zu Krystallen vom Schmelzp. 68°).
2. m-Aethoxyphenyl-p-tolylamin (ein hellbraunes dickes Oel),
3. m-Methoxyphenyl-m-xylylamin $CH^3O_{(3)}C^6H^4 \cdot NH_{(1)}C^6H^3 \cdot CH^3{}_{(2)}CH^3{}_{(4)}$,
4. m-Aethoxyphenyl-m-xylylamin,

liefern nach D. P. 62539 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, mit Tetramethyldiamidobenzophenon condensirt, Rosanilinfarbstoffe, welche sich in Sulfosäuren mit höchst wertvollen Färbeeigenschaften umwandeln lassen. Diese Farbstoffe stellen Derivate eines Orthomethoxy- bezw. Orthoäthoxy-p-rosanilins dar. Als Condensationsmittel zwischen Tetramethyldiamidobenzophenon und den ätherificirten Oxybasen benutzt man zweckmässig Phosphoroxychlorid, oder auch Phosphorchlorür, Phosgen u. dgl. (vgl. D. P. 27789). Die Producte sind metallglänzende Massen, die in Wasser schwer, in Alkohol leicht mit violetblauer Farbe löslich sind, z. B.



Nach dem Zus. D. P. 63260 kann auch das Tetraäthyldiamidobenzo-

phenon angewendet werden. Ferner können auch die Aether des von Phillips (J. Ch. soc. **34**, 70) beschriebenen, aus Resorcin und o-Toluidin herstellbaren m-Oxyphenyl-o-tolylamins, nämlich m-Methoxyphenyl-o-tolylamin $CH^3C_{(3)}\cdot C^6H^4\cdot NH_{(1)}\cdot C^6H^4\cdot CH^3{}_{(2)}$ und m-Aethoxyphenyl-o-tolylamin mit den genannten Ketonen zu basischen Farbstoffen condensirt werden. Die beiden neuen ätherificirten Oxybasen bilden braune Oele. Die blauvioleten Farbstoffe werden in die Sulfosäuren übergeführt.

A. Leonhardt & Co. in Mühlheim geben im D. P. 59003 an, dass Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd (vgl. D. P. 58955, S. 410) sowie die Tetraäthylverbindung bei der Oxydation mit Bichromat, Ferricyankalium, Superoxyden, Eisenchlorid u. s. w. prächtig rote, schön krystallisirende Farbstoffe liefern, die als Pyronine bezeichnet werden. Man hat also folgende Phasen der Farbstoffdarstellung. Nach D. P. 58955 entsteht aus Formaldehyd und 2 Mol. Dimethyl-m-amidophenol: $CH^2\begin{cases}C^6H^3<\begin{matrix}N(CH^3)^2\\OH\end{matrix}\\C^6H^3<\begin{matrix}OH\\N(CH^3)^2\end{matrix}\end{cases}$

Dann wird dieser Körper (durch Behandlung mit Schwefelsäure in das Oxyd $H^2C\begin{cases}C^6H^3-N(CH^3)^2\\>O\\C^6H^3-N(CH^3)^2\end{cases}$ umgewandelt oder vielmehr in dessen Sulfat; dies durch Oxydation in die Leukobase $\begin{matrix}H\\HO\end{matrix}>C<$ und endlich durch Wasserabgabe in den Farbstoff $HC\begin{cases}C^6H^3-N(CH^3)^2\cdot H\\>O\\C^6H^3-N(CH^3)^2\end{cases}SO^4$ welcher identisch ist mit dem des Bayer'schen D. P. 54190.[1])

Nach dem Zus.-D. P. 63081 braucht man zur Darstellung der erwähnten Methylenderivate nicht die freien aromatischen Aminen und Phenolen mit Formaldehyd zu condensiren, sondern man kann diese auf die in Wasser gelösten Säure- oder Alkalisalze der Dialkyl-m-amidophenole in der Kälte einwirken lassen.

Nach A. Leonhardt & Co. (D. P. 59179) entstehen aus substituirten Tetraamidokörpern $RHC\begin{cases}C^6H^3<\begin{matrix}NR^2\\NH^2\end{matrix}\\C^6H^3<\begin{matrix}NH^2\\NR^2\end{matrix}\end{cases}$ durch Ammoniakabspaltung und Oxydation Akridinfarbstoffe von feuriger orangefarbener Nuance und prächtiger Fluorescenz. In den Amidogruppen nicht substituirte derartige Verbindungen liefern bei gleicher Behandlung grüngelbe Farbstoffe (Akridingelb, D. P. 52325, bezw. Benzoflavin, D. P. 43714)[2]). Die Tetraamidokörper werden zweckmässig durch Condensation von Formaldehyd mit substituirten aromatischen m-Diaminen, wie m-Amidodimethylanilin etc., dargestellt. Die Ammoniakabspaltung gelingt im allgemeinen durch Erhitzen der Tetraamido-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 486. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **12**, 464; **10**, 477.

körper mit Mineralsäuren auf höhere Temperatur. Zur Oxydation sind die meisten üblichen Mittel, auch der atmosphärische Sauerstoff, geeignet. Am zweckmässigsten wird Eisenchlorid verwendet. Die neuen Orangefarbstoffe stehen in ihren färbenden Eigenschaften dem Phosphin am nächsten. Sie eignen sich besonders zum Färben von gebeizter Baumwolle und von Seide, sowie für Kattundruck.

Im D. P. 53614 von Feer[1]) ist ein Verfahren beschrieben, um Farbstoffe der Auramin-Gruppe durch Einwirkung von Schwefel auf Tetramethyldiamidodiphenylmethan bei Gegenwart von Ammoniak oder von primären aromatischen Aminen darzustellen. Hierbei entsteht vielleicht zunächst Thiobenzophenon oder das entsprechende Thiohydrol (D. P. 58198, s. S. 411). Wie die Badische Anilin- und Soda-Fabrik im D. P. 58277 (Zus. zu 53614) angiebt, entstehen die Auramine auch, wenn in dem früheren Verfahren an Stelle des Methankörpers das entsprechende Hydrol oder Thiohydrol angewendet wird.

Einen roten basischen Farbstoff der Diphenylmethanreihe stellen A. Gerber & Co. in Basel nach D. P. 60505 her, indem Tetramethyldiamidodiphenylmethan in die Dinitroverbindung übergeführt wird, welche dann reducirt wird, worauf das Diamidoproduct diazotirt und die schon in der Kälte aus der Diazoverbindung entstehende Oxyverbindung unter Benutzung des im D. P. 59003 (s. oben) angegebenen Verfahrens mit Eisenchlorid oxydirt wird. Der Farbstoff wird als Chlorzink-Doppelsalz ausgesalzen. Dieses bildet ein grünes, cantharidenglänzendes in Wasser leicht lösliches Pulver.

Aethylbenzylanilinsulfosäure condensirt sich nach D. P. 59811 von J. R. Geigy & Co. mit Formaldehyd zur symmetrischen Diäthyldibenzyldiamidodiphenylmethandisulfosäure, einer Verbindung, welche sich als sehr geeignetes Ausgangsmaterial zur Darstellung von Sulfosäuren violeter Triphenylmethanfarbstoffe erweist. Die Darstellung dieser letzteren zerfällt in vier Operationen, die, ohne dass eine Isolirung der Zwischenproducte nötig ist, fortlaufend in der gleichen wässerigen Lösung vor sich gehen. I. Condensation von Aethylbenzylanilinsulfosäure mit Formaldehyd. — II. Oxydation der nach I. erhaltenen Diäthyldibenzyldiamidodiphenylmethandisulfosäure zur Diäthyldibenzyldiamidobenzylhydroldisulfosäure. — III. Condensation der Diäthyldibenzyldiamidobenzhydroldisulfosäure mit Dimethyl- oder Diäthylanilin zur Dimethyldiäthyldibenzyl- bezw. Tetraäthyldibenzyl-p-leukanilindisulfosäure. — IV. Oxydation der nach III. erhaltenen Leukodisulfosäuren zur Farbstoffdisulfosäuren. Beansprucht wird die Darstellung der Disulfosäuren des Dimethyldiäthyldibenzyl- u. Tetraäthyldibenzyl-Pararosanilins.

Die Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel stellt beizenfärbende basische Farbstoffe aus Pyrogallol und Amidobenzophenon dar (D. P. 58689). Die Condensation von Pyrogallol mit Amidoderivaten des

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 485.

Benzophenons erfolgt bereits in wässriger Lösung bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure. Es entstehen die Salze von basischen Triphenylmethanfarbstoffen, welche beizenfärbend sind. Aus Pyrogallol und Amidobenzophenon (Benzoylanilin) entsteht ein rotvioleter, aus Pyrogallol und Dimethylamidobenzophenon (auch dessen Sulfosäuren) ein violeter Beizenfarbstoff. Letzterer giebt beim Zeugdruck mit Tannin: braunrot; mit Tannin und Brechweinstein: schwarzviolet; mit Zinn- und Chrombeize: graublau. Die Farbstoffe sind sehr licht- und seifenecht.

Nach dem Zusatz D. P. 61326 vereinigt sich Pyrogallol mit den Derivaten des Diamidobenzophenon ebenso leicht wie mit denen des Monoamidobenzophenons. Es geschieht bei gelindem Erwärmen der Componenten in Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure, Chlorzink u. dgl. Die Farbstoffe bilden, wie die des D. P. 58689, nach Art der Alizarinfarbstoffe mit Beizen beständige Farblacke. Sie unterscheiden sich hierdurch scharf von den Rosanilinfarbstoffen des D. P. 31321[1]), welche durch Condensation der Ketonchloride des Tetramethyl- und Tetraäthyldiamidobenzophenons mit Phenol, Resorcin, α- und β-Naphtol und Chlorzink erhalten worden sind. Der durch Aussalzen abgeschiedene Farbstoff aus Pyrogallol und Tetramethyldiamidobenzophenon bildet als Chlorhydrat ein grünes, bronzeglänzendes Pulver, das sich in heissem Wasser und in Alkohol mit grüner Farbe auflöst; die Lösung zeigt starken Dichroismus. Es löst sich in verdünnten Mineralsäuren mit roter Farbe. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist orangegelb und geht beim Verdünnen mit Wasser in Rot über. Mit essigsaurer Thonerde entsteht ein blauvioleter, mit Chromacetat ein violeter, mit Eisenvitriol ein graublauer Lack.

Auch die Badische Anilin- und Soda-Fabrik beschreibt im D. P. 59868 beizenfärbende Farbstoffe, welche durch Condensation von alkylirten Amidobenzophenonen mit Dioxynaphtalinen oder Pyrogallol mittelst Phosphoroxychlorid entstehen. Wertvolle Resultate sind durch Condensation von Tetramethyl- bezw. Tetraäthyldiamidobenzophenon mit 1) Dioxynaphtalin (2 · 3), 2) Dioxynaphtalin (1 · 2), 3) Dioxynaphtalin (2 · 7) oder 4) Pyrogallol erhalten worden. Die Farbstoffe färben chromgebeizte Wolle oder Baumwolle prachtvoll violet bezw. blaugrün.

3. Azofarbstoffe.

Von den Amidonaphtolsulfosäuren, welche durch Austausch einer Sulfogruppe gegen Hydroxyl aus den β-Naphtylamindisulfosäuren erhalten werden, liefert, wie Cassella im D. P. 55024[2]) angegeben hat, namentlich die γ-Verbindung wertvolle Azofarbstoffe. Auch in der α-Reihe haben L. Cassella & Co. eine Amidonaphtosulfosäure gefunden, welche mit den verschiedenen Diazokörpern ausserordentlich echte Farbstoffe liefert. Diese neue Amidonaphtolsulfosäure, welche mit dem Buchstaben B bezeichnet werden soll, wird folgendermaassen gewonnen: Die β^1-β^3-Naphtalindisulfosäure geht bei

[1]) Techn. chem. Jahrb. 7, 425. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 494.

der Nitrirung in Mononitrosäure über. Reducirt man das rohe Nitrirungsproduct, so lässt sich aus der neutralen Lösung mittelst Kochsalzes das Natronsalz einer α-Naphtylamindisulfosäure (B) abscheiden. Diese Säure ist die des D. P. 27346. Die Abspaltung einer Sulfogruppe und deren Ersatz durch OH wird durch Erhitzen dieser Säure mit Natronhydrat im verschlossenen Gefäss auf 200° bewirkt.

Die α-Amidonaphtolsulfosäure B liefert nun mit salpetriger Säure eine in Wasser sehr schwer lösliche gelbe Diazoverbindung. Letztere geht bei der Abspaltung der Diazogruppe mittelst Alkohol in die Schäffer'sche β-Naphtolsulfosäure über. Das Natronsalz der Amidonaphtolsulfosäure B ist leicht löslich und wird (im Gegensatz zu der bekannten o-Amido-β-naphtol-β-sulfosäure) durch den Sauerstoff der Luft nicht verändert. Die Säure besitzt wahrscheinlich die Constitution $OH : SO^3H : NH^2 = 2 : 6 : 8$ und steht mithin der γ-Amidonaphtolsulfosäure nahe, welche vermutlich $NH^2 : SO^2H : OH = 2 : 6 : 8$ enthält. Die Farbstoffe, welche aus Diazokörpern und der Amidonaphtolsulfosäure B entstehen, zeigen auffallend dunkle Töne und eignen sich vermöge ihrer Echtheit gegen Wäsche und Licht zur Erzeugung dunkler Modefarben auf Wolle. (D. P. 57007.)

Bei der Reduction von Azofarbstoffen, die von Nitraminen abstammen, in alkalischer Lösung sind nach A. F. Poirrier (D. P. 62352) mehrere scharf begrenzte Zwischenstufen zu beobachten.

1. Zwei Mol. des nitrirten Azokörpers treten zu einem Mol. Azoxyfarbstoff zusammen, indem 3 At. Sauerstoff weggenommen werden.

2. In einer zweiten Phase tritt das letzte der vier vom Nitramin herstammenden Atome Sauerstoff aus, und es entsteht ein von Azoaminen abstammender Azokörper.

3. Weitere Reduction spaltet letzteren in Azoamin und Amidoderivate.

Bei den m-Nitraminen sind die Phasen 2. und 3. leicht zu unterscheiden. Bei den p-Nitraminen hingegen fallen sie in eine einzige zusammen, und es kann die Bildung des vom Azoamin abstammenden Azofarbstoffes nicht beobachtet werden.

4. Endlich wird das Azoamin selbst angegriffen und in 2 Mol. des entsprechenden Diamins zerlegt.

Das D. P. 62362 betrifft nun die nach 2. und 3. erhältlichen Farbstoffe. Aus dem durch Diazotirung von p-Nitranilin und Combination der Diazoverbindung mit β-Naptoldisulfosäure erhaltenen Farbstoff z. B. entsteht durch Reduction mittelst Glycose oder Formaldehyd, oder Zink, Zinn oder Zinnoxydul in alkalischer Lösung das p-Azoanilin, Krystalle vom Schmelzp. 240°. Das p-Azo-o-Toluidin schmilzt bei 218 bis 220°, das m-Azoanilin bei 138 bis 140°, das m-Azo-o-Toluidin bei 195 bis 197°, das m-Azo-p-Toluidin bei 136°. Die Nitramine können mit den verschiedensten Phenolen und Aminen zu Azofarbstoffen gekuppelt sein; vorzuziehen sind aber diejenigen Verbindungen, welche bei Gegenwart von Natronlauge in Wasser löslich sind. Die nitrirten Azofarbstoffe können durch die als Zwischenstufen sich bilden-

den Azoxyfarbstoffe (z. B. D. P. 44045, 44554, 51363, 54529, 54655)[1]) ersetzt werden.

Paraamidodinitrodiphenylamin (Nietzki und Ernst, Ber. **23**, 1853), dessen Isomere und Homologe geben nach Nietzki (D. P. 59137) Diazokörper, welche sich mit den Sulfosäuren der Naphtole zu roten Azofarbstoffen vereinigen $C^6H^4<\begin{matrix}NH\cdot C^6H^3(NO^2)^2\\N^2\cdot C^{10}H^5(OH)\cdot SO^3H.\end{matrix}$ Dieselben fixiren sich sowol auf metallischen Beizen, als auch direct auf Wolle im sauren Bade und geben sehr walkechte Farben. Beansprucht werden die Combinationen der durch Einwirkung des unsymmetrischen Dinitrochlorbenzols auf p- und m-Phenylendiamin, p- und m-Toluylendiamin ($CH^3:OH^2:NH^2 = 1:2:5$ u. $CH^3:NH^2:NH^2 = 1:2:4$) erhaltenen Amidodinitrodiphenylamine und -Tolylphenylamine als Diazoverbindungen mit: 1) β-Naphtol-β-monosulfosäure (Schäffer), 2) α-Naptol-α-monosulfosäure, 3) β-Naptoldisulfosäure R.

Nach dem Zus. P. 62151 können auch die aus Dinitrochlorbenzol und Xylylendiamin erhaltenen Dinitroamidophenylxylylamine als Ausgangsproducte für Azofarbstoffe dienen. Namentlich liefert das m-Diamido-m-xylol (Schmelzp. 104°) ein Condensationsproduct, dessen Azofarbstoffe mit β-Naphtol-β-monosulfosäure, α-Naphtol-α-monosulfosäure oder β-Naphtoldisulfosäure R sich durch schön ponceaurote Nuance und grosse Walkechtheit auszeichnen.

Die durch Vereinigung der ζ-Naphtolsulfamidsulfosäure (D. P. 52724)[2]) mit Diazoverbindungen entstehenden Azofarbstoffe (D. P. 57484[3]) zeigen nach dem Zus. P. 57907 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik eigentümliche, bisher noch nicht beobachtete Umwandlungen, wenn sie mit conc. Schwefelsäure in Berührung gebracht, oder der Einwirkung von kaustischen oder kohlensauren Alkalien, Ammoniak, Ammoncarbonat etc. unterworfen werden. Im ersteren Falle tritt eine Aenderung der Farbe nach der minder brechbaren Seite des Spectrums ein, z. B. von Violet nach Gelbrot, im letzteren ein Umschlag der gelbroten bis violeten Farbe in gelb bis violetrot. Die so entstehenden Farbstoffe scheinen zum Teil identisch mit den entsprechenden aus der ζ-Naphtoldisulfosäure zu sein; nach der Umwandlung mittelst Alkalien ist in ihnen noch das aus der Sulfamidsulfosäure stammende Stickstoffatom vorhanden. Sie sind fast alle krystallisirbar, in Wasser bei Gegenwart von wenig Alkali meist sehr leicht löslich und zum Teil schwer aussalzbar. Sie färben Wolle im sauren Bade mit blaueren Tönen als die ursprünglichen Farbstoffe.

Ersetzt man in dem Verfahren des D. P. 57484 die ζ- durch die isomere δ-Naphtolsulfamidsufosäure des D. P. 57856 (S. 427), so gewinnt man (Zus.-D. P. 60777) eine Reihe von Farbstoffen, welche, wie die aus der ζ-Säure dargestellten, in ihrem Molecül noch die $SO^2\cdot NH^2$-Gruppe enthalten und sich von den correspondirenden, aus der δ-Naphtoldisulfosäure dargestellten Farbstoffen durch erheblich rötere bezw. blauere Farbentöne unterscheiden. Die-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 494. — [2]) Ibid. **12**, 458. — [3]) Ibid. **13**, 495.

selben zeigen wie die Farbstoffe des D. P. 57484 ein eigentümliches Verhalten gegen Soda und gegen conc. Schwefelsäure. Die folgende Tabelle giebt die Eigenschaften der erhaltenen Farbstoffe.

∂-Naphtolsulfamidosulfosäure combinirt mit	Färbung von Wolle aus saurem Bad (1 Proc.)	Farbe der schwach ammoniakalischen Lösung	Anfangsfarbe der Lösung in concentr. Schwefelsäure
Anilin	bräunliches Orange	schmutzig orange	orangerot
o-Toluidin	gelbliches Ponceau	orange	rot
p-Toluidin	gelbes Ponceau	orange	himbeerrot
m-Xylidin	blaues Ponceau	orange	fuchsinrot
ϕ-Cumidin	blaues Ponceau	orangerot	violetrot
α-Naphtylamin	bräunlichrot	bläulichroth	blau
β-Naphtylamin	bräunlichrot	orangerot	violet
Naphtionsäure	weinrot	blaurot	violetblau
Amidoazobenzol . . .	orseillerot	violetrot	schwärzlich rotviolet
Benzidin	blauschwarz	rubinrot	blau
Diamidostilben	blauschwarz	violetrot	blau

Zur Darstellung dieser Farbstoffe ist es nicht erforderlich, die ∂-Naphtosultonsulfamidsulfosäure als solche anzuwenden; man kann auch direct die ∂-Naphtosultonsulfosäure selbst in Ammoniaklösung verwenden oder dieselbe bei Gegenwart von Ammoniak mit den Diazoverbindungen in Reaction bringen.

In dem Verfahren des D. P. No. 54116 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.[1]) (Combination von Diazobenzol, Homologen und deren Sulfosäuren, mit der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S) lässt sich die Dioxynaphtalinmonosulfosäure S mit Vorteil durch die Dioxynaphtalindisulfosäure S ersetzen, welche aus der α-Naphtoltrisulfosäure (erhalten durch weitere Sulfirung von Naphtosulton) beim Verschmelzen mit Alkali entsteht. Die Farbstoffe dieser Dioxynaphtalindisulfosäure zeichnen sich durch grössere Klarheit der Färbungen und durch ihre Leichtlöslichkeit aus, während Nüance und Lichtbeständigkeit wenig oder gar keine Verschiedenheit aufweisen. (D. P. 58618.)

Gewisse Azofarbstoffe, welche durch Combination von Naphtolpolysulfosäuren mit Diazoverbindungen entstehen, lassen sich durch Erhitzen mit Alkalien in die entsprechenden Dioxynaphtalinsulfosäure-Farbstoffe umwandeln. Namentlich gilt dies von den Azofarbstoffen der α-Naphtoldisulfosäure S des D. P. 40571. Demgemäs lassen sich die im D. P. 54116[1]) beschriebenen fuchsinroten Azofarbstoffe der (1 · 8)-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure S auch gewinnen, indem man die aus den dort aufgeführten Diazoverbindungen von Anilin, Anisidin oder deren Homologen bezw. Sulfosäuren und α-Naphtoldisulfosäure S zu erhaltenden Azofarbstoffe mit Alkalien verschmilzt. (Farbenfabriken vorm. Bayer, 2. Zus. P. 59594 zu 54116.)

Die Farbenfabriken von Friedr. Bayer & Co. combiniren nach D. P. 58271 diazotirte m-(p- oder o-) Amidobenzoësäure mit Salicylsäure oder m- oder o-Kresolcarbonsäure. Ferner werden die Combinationen der Diazoverbindungen von o-Amidosalicylsäure (COOH : OH : NH^2 = 1 : 2 : 6), p-Amidosalicylsäure (COOH : OH : NH^2 = 1 : 2 : 4), o-Amido-m-kresolcarbonsäure (COOH : OH : CH^3 : NH^2 = 1 : 2 : 4 : 6), Amido-p-oxybenzoësäure (aus p-Oxy-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 492.

benzoësäure durch Nitriren und Reduciren), m-Amidobenzoësäure, Amidosulfobenzoësäure (aus sulfirter Benzoësäure durch Nitriren und Reduciren), Amidosulfosalicylsäure (aus sulfirter Salicylsäure durch Nitriren und Reduciren), Amidosulfokresolcarbonsäure (aus sulfirter m-Kresolcarbonsäure durch Nitriren und Reduciren), Amidophtalsäure (aus Phtalsäure durch Nitriren und Reduciren) mit 1-2-Dioxynaphtalin, 1-8-Dioxynaphtalin, α- und β-Naphtolcarbonsäure beansprucht. Endlich soll diazotirte Amidophtalsäure mit m-Phenylendiamin, α-Naphtylamin, Phenol, Resorcin, α- und β-Naphtol, Salicylsäure oder m-Kreosolcarbonsäure vereinigt werden. Alle diese gelben, braunen, roten, und blauen Farbstoffe sind schwer löslich und eignen sich zur Färberei und Druckerei; wie die Farbstoffe des D. P. 51904 und 55649[1]) bilden sie, dank der Carboxylgruppe, die überdies bei einigen in Orthostellung zur Hydroxylgruppe sich befindet, feste Chromlacke.

Die Diazoverbindungen der Amidocarbonsäuren lassen sich nach dem Zus. P. 60494 vorteilhaft noch combiniren mit 1) Dioxynaphtalinmonosulfosäure S (aus α-Naphtoldisulfosäure des Patentes No. 40571 oder deren Sulton durch Verschmelzen mit Alkalien gewonnen); 2) Dioxynaphtalindisulfosäure S, welche beim Verschmelzen der α-Naphtoltrisulfosäure S entsteht; 3) Dioxynaphtalindisulfosäure, die aus der Naphtalintrisulfosäure des Patentes No. 38281[1]) durch Nitriren, Reduciren, Ueberführung der so erhaltenen α-Naphtylamintrisulfosäure in die entsprechende Naphtoltrisulfosäure und durch schliessliches Verschmelzen der letzteren mit Alkalien gewonnen wird; 4) Amidonaphtoldisulfosäure, welche aus der in 3) genannten α-Naphtylamintrisulfosäure durch Verschmelzen mit Alkalien sich gewinnen lässt. Die Nüance der Farbstoffe wechselt von rotviolet bis schwarzviolet.

Nach dem 2. Zus. P. 60500 liefern die Diazoverbindungen der Amidocarbonsäuren sehr gute Resultate mit der Dioxybenzoësäure (1, 3, 5), welche durch Verschmelzungen der Disulfobenzoësäuren mit Alkali entsteht (Ann. **159**, 222). Man erhält folgende Resultate:

Farbstoff aus	m-Amidobenzoësäure	+	Dioxybenzoësäure (1·3·5)	goldgelb
„ „	o-Amidobenzoësäure	+	„ „	braunrot
„ „	p-Amidobenzoësäure	+	„ „	goldgelb
„ „	o-Amidosalicylsäure	+	„ „	braunrot
„ „	p-Amidosalicylsäure	+	„ „	braunrot
„ „	o-Amido-m-kresolcarbonsäure	+	„ „	braunrot
„ „	Amidosulfosalicylsäure	+	„ „	braunrot
„ „	Amidophtalsäure	+	„ „	goldgelb

Dieselben Töne werden mit Hülfe der Chrombeize beim Drucken erzielt.

Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. haben die Darstellung von Azotriphenylmethanfarbstoffen[2]) (D. P. 57452) weiter ausgearbeitet. Nach D. P. 58572 lassen sich dieselben auch so herstellen, dass man nicht die amidotetrasubstituirten Diamidotriphenylmethanleukobasen diazotirt etc., sondern die amidotetrasubstituirten Diamidotriphenylmethanfarbstoffe.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 470. — [2]) Ibid. 13, 486.

Nach D. P. 58573 ist es besser, die Diazoverbindungen der amidotetrasubstituirten Diamidotriphenylmethanleukobasen erst zu oxydiren und die so erhaltenen Diazofarbstoffe dann durch Kuppelung mit Aminen und Phenolen in die Azotriphenylmethanfarbstoffe überzuführen.

Ausser den im D. P. No. 57452 aufgeführten Farbstoffcomponenten geben nach D. P. 58574 noch einige andere brauchbare Farbstoffe, wenn man sie mit den diazotirten Leukobasen von m-Amidotetramethyl(äthyl-) diamidotriphenylmethan, m-Amidodimethyldiäthyl-, m-Amidodibenzyl-, oder p-Amidotetramethyl-Diamidotriphenylmethan kuppelt und die Producte oxydirt, oder wenn man sie mit den Diazoverbindungen der oxydirten Amidoleukobasen kuppelt, oder wenn man sie mit den diazotirten Amidoleukobasen nach der Oxydation der letzteren kuppelt. Die besten Resultate erhält man mit Phenol, o-Phenolsulfosäure, m-Oxybenzoësäure, Resorcin, Metanilsäure, und zwar sind die mit m-Amidotetraalkyldiamidotriphenylmethan erzeugten Farbstoffe gelbgrün bis blaugrün, diejenigen aus p-Amidotetraalkyldiamidotriphenylmethan dagegen blau, mit Ausnahme der mit Phenol und Phenolsulfosäure erhaltenen Farbstoffe, welche eine dunkel blau grüne Nüance zeigen. In verdünnter heisser Natronlauge lösen sich die reinen Farbstoffe ziemlich leicht mit intensiv grüngelber Farbe; in Säuren sind sie dagegen nur sehr wenig löslich.

Nach Massuo Ikuta (Ann. **243**, 282) entstehen bei der Combination von Diazodiphenylamin mit Phenolen, z. B. β-Naphtol und dessen Sulfosäuren, rote Azofarbstoffe. Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning haben aus einigen Körpern dieser Classe reinblaue bis rotviolete Farbstoffe dargestellt, deren Nüance um so blauer wird, je mehr Sulfogruppen oder Hydroxylgruppen im Naphtolkern enthalten sind. Z. B. 1 Mol. einer Oxynaphtalinsulfosäure wird mit etwa $2^1/_2$ Mol. Soda (Ammoniak oder Natriumacetat) in Wasser zu einer 20proc. Lösung gelöst. In diese Lösung trägt man bei gewöhnlicher Temperatur eine äquivalente Menge Diazodiphenylaminsulfat ein, lässt unter Rühren 24 Stunden stehen und scheidet dann den gebildeten Farbstoff durch Aussalzen etc. in üblicher Weise ab. Die aus Diazodiphenylamin entstehenden Farben sind die ersten blauen Azofarbstoffe, welche ihre Nüance nicht denselben Chromophoren, wie die Dis- oder Tetrazofarbstoffe, verdanken. Sie unterscheiden sich von diesen durch ihre ausserordentliche Reinheit. Ihrem Tone fehlt die Trübheit, welche die blauen Farbstoffe der erwähnten Gruppen nur zur Herstellung schwarzer, nicht auch rein blauer Töne geeignet erscheinen lässt. Auch sind sie völlig alkalibeständig und können in saurem Bade auf Wolle aufgefärbt und darauf weiss geätzt werden. (D. P. 58688.)

Die Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis in Paris beschreibt im D. P. 58160 gelbe Disazofarbstoffe, welche mit Chromoxyd gebeizte Wolle licht- und seifenecht färben. Dieselben werden nach der im D. P. 56456 beschriebenen Reductionsmethode[1]) erhalten, indem

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 494.

Azofarbstoffe, welche durch Paarung von diazotirten Nitraminen mit Salicylsäure oder Kresotinsäuren entstehen, reducirt werden. So wird z. B. Nitranilin diazotirt, das Product mit Salicylsäure combinirt. Der Reactionsmischung wird dann Natronlauge und Traubenzucker zugesetzt und die Masse so lange auf 60° erwärmt, bis ungebeizte Wolle im sauren Bade von einer Probe nicht mehr angefärbt wird. Beim Ansäuern wird der Farbstoff ausgefällt. Derselbe wird in das wasserlösliche Natriumsalz übergeführt, welches in Form von Paste verbraucht wird.

K. Oehler lässt diazotirte aromatische Sulfosäuren auf die Bismarckbraunsulfosäuren des D. P. 51662[1]), besonders diejenigen aus Toluylendiaminsulfosäure ($CH^3:NH^2:SO^3H:NH^2 = 1:2:4:6$) und m-Phenylendiamin erhaltenen, einwirken. Als besonders geeignet zur Erzielung kräftiger brauner Baumwollfarbstoffe haben sich folgende Sulfosäuren erwiesen: 1) Sulfanilsäure, 2) Orthotoluidinsulfosäure, 3) Amidoazobenzolsulfosäure, 4) Naphthionsäure, 5) β-Naphtylaminsulfosäure. (D. P. 58657.)

Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a. M. haben die Gruppe der schwarzfärbenden dreigliedrigen Azofarbstoffe des Typus: Diazonaphtalindisulfosäure + α-Naphtylamin + R weiter ausgebaut. Im D. P. 61202 werden die Combinationen, in welchen die verschiedenen α- und β-Naphtylamindisulfosäuren erstes Glied sein können und R = Dimethyl-m-Phenylendiamin, Diäthyl-m-Phenylendiamin, Dimethyl-, bezw. Diäthyl(Diphenyl-, Ditolyl-)-m-Toluylendiamin, m-Oxydiphenylamin oder Diphenyl-, Di-o- oder p-Tolyl-m-Phenylendiamin, ferner Aethyloxydiphenylamin ist, beansprucht.

Nach dem D. P. 58699 werden die im D. P. 39029 und Zusätzen verwendeten Naphtolsulfosäuren durch Amidonaphtolsulfosäure ersetzt. Man erhält namentlich bei Anwendung derjenigen Amidonaphtolsulfosäure γ, welche durch Austausch der einen Sulfogruppe in der β-Naphtylamin-γ-disulfosäure gegen Hydroxyl entsteht, schwarzfärbende Azokörper, welche sehr waschecht sind. Die Combination der betreffenden Diazosulfosäure mit der Amidonaphtolsulfosäure kann auch in neutraler oder schwachsaurer Lösung vorgenommen werden, ohne dass die Nüance der erhaltenen Producte erheblich geändert wird. Man erhält also dreigliedrige Azofarbstoffe von dem Typus: Sulfanilsäure (oder dgl.) + α-Naphtylamin + γ-Amidonaphtolsulfosäure.

Aehnliche Farbstoffe, wie die dreigliedrigen α-Naphtylamin-Azofarbstoffe des D. P. 39029, welche jedoch bedeutend reiner und besonders blauer resp. grüner als die früheren sind, entstehen nach L. Cassella & Co., D. P. 58306, wenn man das nichtsulfurirte Naphtylamin als Zwischenglied durch Amidonaphtoläther und dessen Sulfosäuren ersetzt. Man erhält drei Gruppen von Zwischenproducten, je nachdem man einwirken lässt: a) Diazosulfosäuren auf Amidonaphtoläther, b) nichtsulfurirte Diazoverbindungen auf Amidosulfonaphtoläther, c) Diazosulfosäuren auf Amidosulfonaphtoläther, welche weiter diazotirt und mit Phenolen etc. combinirt werden. Von den Naphtoläthern haben sich die Methyl- und Aethylverbindung als brauchbar erwiesen; die

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 12, 475.

gewendeten Amidosulfonaphtoläther werden durch Nitriren und Reduciren r Methyl- bezw. Aethyläther der β^1-β^3- und β^1-β^4-Naphtolmonosulfosäure rgestellt. Zur Anwendung gelangen die Diazoverbindungen von: Anilin, Toluidin, m-Xylidin, Sulfanilsäure, o-Toluidin-p-sulfosäure, Anilin-o-p-disulfosäure, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, β-Naphtylamin-α-monosulfosäure (1 : 8), β-Naphtylamin-γ-disulfosäure, α-Naphtylamin, β-disulfosäure (D. P. 364), β-Naphtylamintrisulfosäure (aus der Säure D. P. 22038), Benzidin, Tolidin und Benzidin-o-disulfosäure; dieselben werden mit α-Amido-β-phtoläther (1 : 2) bezw. mit α-Amido-β-sulfo-β-naphtoläther verbunden, f's neue diazotirt und mit folgenden Körpern combinirt: β-Naphtol, β^1-β^4 oxynaphtalin, β-Naphtol-β-monosulfosäure, α-Naphtol-α-monosulfosäure (1 : 4), β-Naphtoldisulfosäure (R) und m-Oxydiphenylamin.

Durch Einwirkung der Tetrazoverbindung der Diamidonaphtalin-disulfosäure des D. P. 61174 auf α-Naphtylamin entsteht ein rotvioleter Farbstoff (Naphtylenviolet), der sich durch seine grosse Verwandtschaft zur animalischen und vegetabilischen Faser auszeichnet, aber äusserst säureempfindlich ist. Nach L. Cassella & Co. entstehen durch Diazotiren und Combination des Naphtylenvioletts mit Aminen und Phenolen, was auch auf der mit diesem Farbstoff gefärbten Faser geschehen kann, wertvolle Farbkörper: mit β-Naphtolmonosulfosäure ein echtes Grauschwarz; mit Phenol ist der Farbstoff ziegelrot, mit Resorcin violet, mit m-Phenylendiamin schwarz, mit m-Toluylendiamin grauschwarz; mit verschiedenen Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren sowie γ-Amidonaphtolsulfosäuren entstehen graue bis schwarze Farbstoffe (D. P. 62075).

Die von Amidocarbonsäuren sich ableitenden Farbstoffe der D. P. 51504 und 55649[1]) eignen sich wegen ihrer Fähigkeit, chrombeständige Lacke zu bilden, besonders zu Druckzwecken. Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. haben nun gefunden, dass diese Fähigkeit die Folge der allen diesen Farbstoffen eignen Carboxylgruppe ist (vgl. auch Nietzki in Färb. Z. 1, 825). In Uebereinstimmung hiermit führen nun auch die Amidobenzoësäuren, (besonders die m-Säure), wenn sie mit α-Naphtylamin vereinigt, weiter diazotirt und mit Farbstoffcomponenten vereinigt werden, zu technisch wertvollen Farbstoffen, welche, mit Chromsalz gedruckt, sich echt fixiren.

Man erhält nach D. P. 59081 bei Anwendung der unten angeführten Componenten folgende Nüancen; m-Amidobenzoësäure + α-Naphtylamin mit:

m-Phenylendiamin . . .	dunkelbraun,	β-Naphtol	braun,
α-Naphtylamin	violet,	α-Naphtolmonosulfosäure (Néville-Winther) . .	violet,
α-Naphtylamin-α-monosulfosäure (Piria)	braun,	α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve)	braunschwarz,
Sulfanilsäure	gelbbraun,	β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer)	braun,
α-Naphtylamindisulfos. (R)	braun,	β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer)	violet,
Phenol	gelbbraun,		
Resorcin	rotbraun,		
Salicylsäure	gelbbraun,		

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **12**, 478; **13**, 492.

β-Naphtolmonosulfosäure (F)	blauschwarz,	β-Naphtoldisulfosäure (F)	blauschwarz,
α-Naphtoldisulfosäure (D. P. 45776)	blauschwarz,	α-Naphtolcarbonsäure	violet,
β-Naphtylaminmonosulfosäure (Brönner)	braun,	β-Naphtolcarbonsäure	braun,
β-Naphtoldisulfosäure (R)	violetschwarz,	α-Naphtolsulfocarbonsäure	violet,
β-Naphtoldisulfosäure (G)	braun,	α_1-α_1-Dioxynaphtalin	dunkelbraun,
		β_1-β_1-Dioxynaphtalinsulfosäure	dunkelbraun.

Ersetzt man m-Amidobenzoësäure durch Amidosulfobenzoësäure, welche aus sulfirter Benzoësäure durch Nitriren und Reduciren entsteht, so gelangt man nach dem Zus.-P. 62932 durch Kuppeln der Diazoverbindung derselben mit α-Naphtylamin, Weiterdiazotiren und Combiniren mit Aminen oder Phenolen zu Farbstoffen, welche sich von denen des D. P. 59081 in der Zusammensetzung nur durch den Mehrgehalt einer Sulfogruppe unterscheiden, hinsichtlich ihrer tinctoriellen Eigenschaften aber sich anders verhalten, indem sie hauptsächlich zum Färben von vorgebeizter Wolle, weniger zum Druck sich eignen. Folgende Nuancen liefern die beanspruchten Farbstoffe auf chromgebeizter Wolle: Amidosulfobenzoësäure + α-Naphtylamin mit

α-Naphtylamin	rotbraun,	β-Naphtoldisulfosäure R	violet;
α-Naphtylaminmonosulfosäure (Witt)	braunviolet,	α-Naphtoldisulfosäure (D. P. 45776)	schwarzviolet,
Phenol	gelbroth,	Naphtolcarbonsäure (Schmp 216°)	violet,
Salicylsäure	gelbbraun,	1·8 Dioxynaphtalin	grauviolet,
β-Naphtol	violet,	β_1-β_1-Dioxynaphtalinsulfosäure	braunschwarz.
α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve)	braunviolet,		
β-Naphtolmonosulfosäure (Schaeffer)	rotbraun,		

Zu analogen Farbstoffen gelangt man ferner, wenn man in dem Typus: m-Amidobenzoësäure + α-Naphtylamin + Amin (Phenol) als drittes Glied folgende Dioxynaphtalinmonosulfosäuren anwendet: Dioxynaphtalinmonosulfosäure G und R (beide durch Verschmelzen der im D. P. 3229 beschriebenen β-Naphtoldisulfosäuren erhalten), sowie 1·8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S aus der α-Naphtoldisulfosäure S des D. P. 40571.

Ferner lassen sich wertvolle Farbstoffe gewinnen, wenn man statt α-Naphtylamin α-Amido-β-naphtoläther (1·2) setzt. (2. Zus., D. P. 63104).

Statt der Amidosalicylsäure und Amidokresolcarbonsäure nach dem Verfahren des D. P. 51504[1]) (Diamantschwarz) benutzen die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Amidosulfosalicylsäure bezw. Amidosulfo-m-oxytoluylsäure, welche diazotirt und mit α-Naphtylamin vereinigt werden, worauf die Amidoazoverbindungen wiederum diazotirt und mit verschiedenen Phenolen und Aminen gekuppelt werden. Wie die des D. P. 51504 sind auch die neuen Farbstoffe beizenziehend, sie zeigen die verschiedensten Nuancen von gelb bis braun, rotviolet bis grünblau (D. P. 60440).

Nach dem 2. Zus. D. P. 62132 sollen ausser andern Componenten im D. P. 60440 auch die secundären Amine Monomethyl- und Monoäthyl-β-naph-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 12, 478.

tylamin verwendet werden. Die grünlich blauen Farbstoffe eignen sich mehr zum Färben von chromirter Wolle als zum Druck.

Nach dem 3. Zus. D. P. 62133 soll die im D. P. 51504 verwendete β^1-β^1-Dioxynaphtalinsäure ersetzt werden durch die beim Verschmelzen der G- und R-Salze des D. P. 3229 zu erhaltenden Dioxynaphtalinmonosulfosäuren G und R, bezw. durch die beim Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure S des D. P. 40571 entstehende 1·8-Dioxynaphtalin-α-monosulfosäure. Ferner kann man das Mittelglied α-Naphtylamin durch α-Amido-β-naphtoläther (1·2) ersetzen.

Im 4. Zus. D. P. 62134 werden die Combinationen o- bezw. p-Amidosalicylsäure (o-Amido-m-Kresolcarbonsäure) + α-Naphtylamin + Amidonaphtolmonosulfosäure G beansprucht. Letztere Säure wird aus β-Naphtylamindisulfosäure G nach dem Verfahren des D. P. 53076 gewonnen. Da dieselbe zugleich Amin und Phenol ist, so kann sie sowol in essigsaurer als alkalischer Lösung gekuppelt werden. Indessen besitzen die durch Vereinigung in saurer Lösung erhaltenen Producte, welche violet färben, geringeren Wert als die beim Kuppeln in alkalischer Lösung gewonnenen Producte, welche gewöhnliche Wolle grau bis braun, mit Chrom vorgebeizte Wolle dagegen echt blauschwarz anfärben.

Die dreigliedrigen Azofarbstoffe des D. P. 55649,[1]) welche nach dem Typus: Amido-p-oxybenzoësäure + α-Naphtylamin + Phenol (Amin) zusammengesetzt sind, eignen sich nicht so sehr zum Färben chromgebeizter Wolle, als für Druckereizwecke. Aehnliche Farbstoffe entstehen nun ferner nach D. P. 62003 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., wenn man die früher als drittes Glied verwendete $\beta^1\beta^1$-Dioxynaphtalinmonosulfosäure durch die Dioxynaphtalinmonosulfosäuren G oder R, welche beim Verschmelzen der Naphtoldisulfosäuren G und R entstehen, oder durch die mittelst Alkalischmelze aus Naphtoldisulfosäure S des D. P. 40571 erhaltene 1-8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S ersetzt. Man kann ferner die Diazoverbindung von Amido-p-oxybenzoësäure statt mit α-Naphtylamin auch mit α-Amido-β-naphtoläther (1·2) kuppeln und wie gewöhnlich weiter verarbeiten. Der α-Amido-β-naphtoläther vereinigt sich mit Diazoverbindungen weniger leicht als α-Naphtylamin; die Bildung des Amidoazofarbstoffes: Amido-p-oxybenzoësäure + α-Amido-β-naphtoläther muss durch schwaches Erwärmen (50°) beschleunigt werden und wird zweckmässig in essigsaurer Lösung vorgenommen.

Auch die zur Darstellung von Azofarbstoffen technisch noch nicht verwendeten Amidophtalsäuren führen nach D. P. 58415 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zu beizenfärbenden Azofarbstoffen. Das Verfahren zur Herstellung der letzteren ist das im D. P. 51504[2]) beschriebene (nach welchem Amidosalicylsäure und Amidokresolcarbonsäure verwendet werden). Man vereinigt die Amidophtalsäure zunächst mit 1 Mol.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 492. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **12**, 478.

α-Naphtylamin, diazotirt die gebildeten Amidoazofarbstoffe und lässt die resultirenden Diazoverbindungen auf irgend welche Farbstoffcomponenten einwirken. Beansprucht werden als solches: m-Toluylendiamin, α- und β-Naphtylamin, α-Naphtylaminsulfosäure (Piria, Witt), β-Naphtylaminmonosulfosäure (Brönner), Phenol, Resorcin, Salicylsäure, α- und β-Naphtol, α-Naphtolmonosulfosäure von Néville-Winther, sowie von Cleve, β-Naphtolmonosulfosäure Schäffer und D. P. 18027, α-Naphtoldisulfosäure D. P. 45776, β-Naphtoldisulfosäuren (R und F), α- und β-Naphtolcarbonsäure, (2-7)- und (1-8)-Dioxynaphtalin, β. β, -Dioxynaphtaliasulfosäure. Im Gegensatz zu den entsprechenden Amidobenzoësäurefarbstoffen sind die Amidophtalsäurefarbstoffe auch gut zum Färben von Wolle im sauren Bade, speciell aber von chromirter Wolle geeignet. Dies beruht wol darauf, dass hier eine zweite Carboxylgruppe vorhanden ist, die zu der ersten in der Orthostellung sich befindet.

Die 1-8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S erweist sich als ein Azofarbstoff-Component von vorzüglichen Eigenschaften. Sie wird von Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. u. a. zur Herstellung dreigliedriger Azofarbstoffe mit α-Naphtylamin als Mittelglied verwendet. Das D. P. 61707 betrifft die Combinationen: R + α-Naphtylamin + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S, in welchen R sein kann: Sulfanilsäure, Disulfanilsäure, Toluidinmono- und disulfosäure, α-Naphtylamindisulfosäure III (D. P. 41957), β-Naphtylamin-α-monosulfosäure (D. P. 20760), β-Naphtylamin-β-monosulfosäure von Brönner, β-Naphtylamin-γ-monosulfosäure (D. P. 29084), β-Naphtylamin-δ-monosulfosäure, β-Naphtylamindisulfosäure R und G.

Die α-Amido-β-naphtoxylessigsäure des D. P. 58614 bezw. ihr Sulfoderivat vereinigt sich nach D. P. 58868 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen, die aufs neue diazotirt und wieder mit Aminen, Phenolen und deren Sulfo- und Carbonsäuren combinirt werden können. Die auf diese Weise entstehenden Farbstoffe färben auf Wolle rein schwarze, schwarz-grüne und grüne Töne. Als besonders wertvolle Wollfarbstoffe haben sich bis jetzt die folgenden Combinationen erwiesen: 1) β-Naphtylaminmonosulfosäure (D. P. 20706) + α-Amido-β-naphtoxylessigsäure + eine der folgenden Verbindungen: a) β-Naphtolsulfosäure (Schäffer), b) β-Naphtoldisulfosäure (R); 2) β-Naphtylaminmonosulfosäure (D. P. 20760) + α-Amido-β-naphtoxylessig-β-sulfosäure + β-Naphtolsulfosäure (Schäffer); 3) Naphtylamindisulfosäuren (D. P. 27346) + α-Amido-β-naphtoxylessigsäure + eine der folgenden Verbindungen: a) β-Naphtol, b) β-Naphtolsulfosäure (Schäffer), c) β-Naphtoldisulfosäure (R); 4) p-Amidosalicylsäure + α-Amido-β-naphtoxylessigsäure + eine der folgenden Verbindungen: a) α-Naphtol, b) β-Naphtol, c) β-Naphtolsulfosäure (Schäffer), d) β-Naphtoldisulfosäure (R); 5) o-Amidosalicylsäure + α-Amido-β-Naphtoxylessigsäure + α-Naphtol, oder β-Naphtoldisulfosäure (R). Die mit den Amidosalicylsäuren dargestellten Farbstoffe zeigen die Eigenschaft, auf gechromter Wolle walkecht fixirt zu werden.

Wertvolle Hexa-Azofarbstoffe entstehen, wie die Actiengesellschaft

für Anilinfabrication im D. P. 58505 angiebt, wenn man die aus Benzidin, o-Tolidin oder o-Dianisidin herstellbaren Tetrazoverbindungen auf 1 Molecül α-Naphtylaminsulfosäure (Naphthionsäure oder α^1-α^3-Naphtylaminsulfosäure) einwirken lässt, die so entstehenden Producte diazotirt und alsdann mit 2 Mol. einer Mono- oder Disulfosäure des Naphtols oder mit zwei Mol. Naphthionsäure vereinigt. Die Farbstoffe färben Baumwolle direct; die Nüance wechselt je nach Wahl der Componenten zwischen rot, violet und braun; sämtliche Producte zeichnen sich durch grosse Lichtechtheit aus.

Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. erhitzen nach D. P. 60373 die Zwischenproducte aus 1 Mol. Tetrazoverbindung mit 1 Mol. Oxycarbonsäure (D. P. 44797) mit Wasser oder verdünnten Säuren, ersetzen also den Diazorest durch Hydroxyl. Somit entstehen Farbstoffe, welche sich von einem p-Oxyamidodiphenyl ableiten. Dieselben sind in Wasser schwer löslich und lassen sich in Form von Pasten, ähnlich wie die Alizarinfarben, sowol zum walkechten Färben von vorgebeizter Wolle, als auch in der Kattundruckerei verwenden. Man erhält auf diese Weise goldgelbe bis braunrote beizenziehende Azofarbstoffe. Als besonders wertvoll haben sich die Combinationen aus Tetrazodiphenyl, -ditolyl, -phenyltolyl, -diphenoldimethyläther mit Salicylsäure, Kresotinsäure, Resorcincarbonsäure, α- und β-Oxynaphtoësäuren erwiesen.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik hat die Trisazoverbindung des Fuchsins dargestellt. Dieselbe verbindet sich mit den gebräuchlichen Farbstoffcomponenten zu Producten, welche im allgemeinen als Farbstoffe keine technische Bedeutung haben. Nur die Combinationen des Fuchsins mit Salicylsäure oder o-Kresotinsäure besitzen technischen Wert wegen ihrer Fähigkeit, chromgebeizte Wolle in gelben, licht- und walkechten Tönen zu färben. Die Combination geschieht in alkalischer Lösung. Der Salicylsäurefarbstoff bildet ein braungelbes Pulver, welches sich in kaltem Wasser leicht und auch in Alkohol ziemlich leicht mit braungelber Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit tief bläulich grüner Farbe löst. (D. P. 58893.)

Nach dem D. P. 57912 verwenden die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. die 1-8-Dioxynaphtalinsulfosäure S zur Herstellung sehr klarer indigoblauer Farbstoffe, indem 1 Mol. Tetrazoverbindung mit 1 Mol. α-Naphtylamin vereinigt, das gebildete Zwischenproduct weiter diazotirt und dieses entweder in alkalischer oder besser in essigsaurer Lösung mit der genannten Sulfosäure S combinirt wird. Zur Anwendung gelangen die Tetrazoverbindungen von Diphenyl, Ditolyl, Phenyltolyl, Aethoxydiphenyl, Aethoxyphenyltolyl.

Nach dem D. P. 58681 derselben Farbenfabriken werden die 1-8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S und Dioxynaphtalinmonosulfosäure G (aus β-Naphtol-β-disulfosäure) mit Tetrazodiphenyl und Tetrazoditolyl combinirt.

Wie Cassella & Co. im D. P. 55648[1]) angegeben haben, entstehen durch Vereinigung der Tetrazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Diamido-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 496.

äthoxydiphenyl, Diamidodiphenyläther mit 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure Zwischenkörper, welche verschieden sind, je nachdem die Combination in saurer oder alkalischer Lösung stattfindet. Dieselben liefern dementsprechend bei der Einwirkung auf ein zweites Mol. eines Phenols oder Amins oder deren Sulfosäuren zwei Reihen von gemischten Azofarbstoffen, welche Baumwolle ohne Anwendung von Beize bordeauxrot bis violet und blauschwarz färben und sich durch Licht- und Alkalibeständigkeit auszeichnen. (D. P. 57857.)

Nach dem zweiten Zus. P. 58352 wird statt der γ-Säure die α-Amidonaphtolsulfosäure B[1]) angewendet. Die Farbstoffe aus Tetrazoverbindungen und zwei Aequivalenten der Amidonaphtolsulfosäure B sind meist schwer löslich; hervorragende Eigenschaften besitzen die gemischten Azofarbstoffe, welche die Amidonaphtolsulfosäure B als einen Componenten besitzen. Die Nüance derselben bewegt sich zwischen Braun und Violet. Dargestellt werden die Combinationen, welche entstehen, wenn man die Diazoverbindungen von Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl mit zwei Aequivalenten Amidonaphtolsulfosäure B bezw. mit einem Aequivalent Amidonaphtolsulfosäure B und einem Mol. folgender Körper vereinigt: γ-Amidonaphtolsulfosäure, Phenol, Salicylsäure, α-Naphtol-α-monosulfosäure, β-Naphtoldisulfosäure R, Naphtionsäure, β-Naphtylamin-β-monosulfosäure, m-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin.

Zu den im D. P. 54921 angeführten Disazofarbstoffen, welche aus Diamidobenzenylamidophenylmercaptan dargestellt werden,[2]) haben Remy, Erhardt & Co. in Neuwied-Weissenturm noch die folgenden hinzugefügt: 1 Mol. des aus Oehler's D. P. 50486[3]) bekannten Gemenges der Diamidoverbindungen des Benzenylamidophenylmercaptans wird diazotirt und mit folgenden Körpern combinirt: 1) Mit 2 Mol. Thioparatoluidinsulfosäure, erhalten durch Sulfoniren des Thioparatoluidins (D. P. 50525) (gelb); 2) mit 2 Mol. β-Naphtoldisulfosäure (R) (blaurot); 3) mit 1 Mol. Naphthionsäure und 1 Mol. β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer) (blaurot); 4) mit 1 Mol. Sulfanilsäure und 1 Mol. Resorcin (gelbbraun); ferner den Zwischenkörper mit 1 Mol. β-Naphtoldisulfosäure (R) weiter combinirt mit: 1 Mol. α-Naphtol, 1 Mol. β-Naphtol, 1 Mol. α-Oxynaphtoësäure, 1 Mol. Naphthionsäure, 1 Mol. β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner), 1 Mol. Sulfanilsäure, 1 Mol. β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer), 1 Mol. β-Naphtolmonosulfosäure (Schäffer), 1 Mol. Resorcin, wobei rote bis violete Farbstoffe entstehen. (Zus. D. P. 58641.)

Nach dem D. P. 57557 von Remy, Erhardt & Co. liefert auch die Diazoverbindung des Monoamidobenzenylamidophenylmercaptans Azofarbstoffe, beim Kuppeln mit α-Naphtylaminsulfosäure (Piria) einen rotorange, mit β-Naphtylaminsulfosäure (Brönner) einen orange, mit β-Naphtolmonosulfosäure (Bayer) einen lachsroten und mit β-Naphtoldisulfosäure R einen blauroten Farbstoff. Die Farbstoffe färben Baumwolle und Wolle im alkalischen Bade.

---

[1]) S. oben S. 444. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 500. — [3]) Ibid. **12**, 453.

Durch Combination von o-Dianisidin mit α-Naphtolmonosulfosäure (1-3) stellt die Badische Anilin- und Soda-Fabrik einen klaren blauen substantiven Baumwollfarbstoff dar. Die α-Naphtolmonosulfosäure 1-3 wird dargestellt, indem entweder die Diazoverbindung der Amido-G-Säure (D. P. No. 27378) durch Kochen mit Alkohol zersetzt und die so erhaltene Naphtalindisulfosäure (1-3) mit Aetzalkalien verschmolzen wird, oder indem die Amido-G-Säure zunächst durch Schmelzen mit Alkali in Amidonaphtolmonosulfosäure (D. P. 53076)[1]) verwandelt wird, aus welcher durch Diazotiren und Zersetzen in alkoholischer Lösung die Amidogruppe abgespalten wird. (D. P. 57545.)

In den D. P. No. 44797 und No. 55798[2]) sind gemischte substantive Azofarbstoffe beschrieben, welche durch Combination von 1 Mol. Tetrazodiphenyl bezw. Tetrazoditolyl mit 1 Mol. Salicylsäure bezw. o-Oxy-p-toluylsäure zu Zwischenproducten und Kuppelung derselben mit Phenolen und Aminen entstehen. Verwendet man nach D. P. 58621 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. an Stelle der in obigen Patenten aufgezählten Amine α-Naphtylamin, so gelangt man zu braunroten Farbstoffen, welche die wertvolle Eigenschaft besitzen, sich leicht weiter diazotiren zu lassen und dann, mit Phenolen oder Aminen gekuppelt, schöne lichtechte, substantive Farbstoffe von mannigfachster Nüance geben.

Durch Einwirkung von 1 Mol. einer Tetrazoverbindung zunächst auf 1 Mol. Salicylsäure und dann auf 1 Mol. α-Naphtylamin gelangt man zu gemischten Farbstoffen, welche ungebeizte Baumwolle braunrot anfärben und bisher einer directen Anwendung in der Färberei nicht fähig waren. Diazotirt man aber nach D. P. 57331 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. die Amidogruppe des α-Naphtylamins und combinirt mit Phenolen oder Aminen, so erhält man Farbstoffe, welche einerseits Salicylsäure als gelb erzeugenden Componenten, andererseits α-Naphtylamin und z. B. Naphtolsulfosäuren als blauschwarz bedingende Factoren enthalten; man kann somit je nach Auswahl der zweiten Farbstoffcomponenten olive, russisch grün, grau bis tief grauschwarz färbende Producte darstellen.

Beansprucht werden die Farbstoffe, welche dadurch entstehen, dass die Verbindungen von je 1 Mol. Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl, Tetrazodiphenoläther mit je 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. α-Naphtylamin diazotirt und mit einem Mol. α-Naphtolmonosulfosäure (Neville-Winther), α-Naphtolmonosulfosäure (Cleve), α-Naphtoldisulfosäure S (D. P. 40571), α-Naphtol-ε-disulfosäure (D. P. 45776), Dioxynaphtalinmonosulfosäure (aus α-Naphtoldisulfosäure S des D. P. 40571) vereinigt werden.

Ersetzt man in diesem Verfahren die Salicylsäure durch die Kresolcarbonsäuren und kuppelt die Diazoverbindungen mit den gebräuchlichen Farbstoffcomponenten, so erhält man den vorigen ähnlichen Farbstoffe (Zus.-D. P. 61949).

---

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 477. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **11**, 501; **13**, 498.

Das Verfahren wird nach dem Zusatz D. P. 61950 insofern abgeändert, als die gemischten Farbstoffe des Typus Tetrazodiphenyl $<^{\text{Salicylsäure}}_{\alpha\text{-Naphtylamin}}$ vor dem Weiterdiazotiren zunächst sulfurirt werden. Man erhält dann direct färbende, leicht lösliche Tetrazofarbstoffe, welche auch wesentlich andere Nuancen zeigen, als die nicht sulfurirten Producte; z. B. färbt der durch Sulfuriren der obigen Verbindung, Weiterdiazotiren und Vereinigung des Productes mit Salicylsäure erhaltene Farbstoff gelbrot, der nicht sulfurirte schwarzbraun.

Diamidodiphenoxylessigsäure des D. P. 55506[1]) vermag nach D. P. 61053 der Badischen Anilin- und Sodafabrik durch Diazotiren und Combiniren mit Aminen, Phenolen und deren Sulfo- und Carbonsäuren substantive Diazofarbstoffe zu bilden vom Typus:

$$\begin{array}{l} C^6H^3<^{O-CH^2-CO^2H}_{N=N-X} \\ | \\ C^6H^3<^{N=N-X}_{O-CH^2-CO^2H} \end{array}$$

Einige Combinationen liefern blaue Farbentöne von bisher nicht erreichter schöner grüner Nüance. Ausserdem besitzen die Färbungen zum Teil die Eigenschaft, unter Einwirkung von Kupfersalzen etc. nicht nur an Licht- und Waschechtheit erheblich zu gewinnen, sondern auch in ganz andersartige Farbentöne überzugehen, z. B. Blau in Grün, Rot in Blau. Als besonders wertvoll haben sich bis jetzt die Combinationen mit folgenden Componenten erwiesen:

	Farbe	durch Kupfervitriol
1. Mit 2 Mol. 1·5-Naphtolsulfosäure	violettblau	grün
2. - 2 - 1·8-Benzoylamidonaphtolsulfosäure .	grünblau	grün
3. - 2 - 1.8-Dioxynaphtalin	violettblau	misfarben
4. - 2 - 2·6-Dioxynaphtalin	blau	graugrün
5. - 2 - β-Naphtylamin-β-sulfosäure (Brönner)	bläuliches Rot	blau
6. - 2 - β-Naphtylamin	bläuliches Rot	blau
7. - 1 - Salicylsäure und 1 Mol. Chrysoidin .	gelbbraun	tiefdunkelbraun

Durch Combination von 1 Mol. Tetrazodianisolchlorid mit 1 Mol. α-Naphtylamin entsteht nach D. P. 57444 der Actiengesellschaft für Anilin-Fabrikation der Körper:

$$\begin{array}{l} C^6H^3<^{O(CH^3)}_{N=N\cdot C^{10}H^6\cdot NH^2,\ HCl} \\ | \\ C^6H^3<^{N=NCl}_{O(CH^3),} \end{array}$$

welcher eine freie Amidogruppe enthält und sich nochmals diazotiren lässt. Die erhaltene Tetrazoverbindung kann alsdann mit 2 Mol. einer Naphtolsulfosäure combinirt werden. Verwendet man die α-Naphtoldisulfosäure δ des D. P. 40751 oder die α-Naphtoldisulfosäure ε des D. P. 45776, so entstehen wertvolle Farbstoffe, welche Baumwolle direct grünblau färben und in hervorragendem Grade lichtecht sind.

Nach Zus. D. P. 60921 werden das Dianisidin bezw. Tetrazodianisol

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 481.

durch Tolidin bezw. Tetrazoditolyl ersetzt. Es entstehen ebenfalls blaue substantive Farbstoffe.

Im D. P. 40954[1]) ist u. a. ein rotbrauner Farbstoff beschrieben, welcher durch Combination von Tetrazodiphenylsalzen mit β-Naphtol-β-monosulfosäure (Schäffer) und Naphthionsäure entsteht. Ersetzt man die Schäffer'sche Säure durch die isomere Bayer'sche β-Naphtol-α-monosulfosäure, so wird ein Farbstoff gebildet, der vor dem oben genannten den Vorzug eines klareren und feuerigeren Farbtones bietet (D. P. 62659 der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation).

Die nach D. P. 55567[2]) zur Darstellung blauer, direct färbender Azofarbstoffe verwendeten Dioxynaphtalinmonosulfosäuren lassen sich nach D. P. 57166 von Friedr. Bayer & Co. vorteilhaft durch diejenigen Dioxynaphtalinmonosulfosäuren ersetzen, welche beim Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure S (D. P. 40571) und der β-Naphtoldisulfosäure F (D. P. 44079) mit Alkalien entstehen. Durch Combination von Tetrazodiphenoläther mit der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S entsteht ein Farbstoff, welcher ungebeizte Baumwolle prachtvoll grünlichblau anfärbt und durch seine Nüance, seine Klarheit und grössere Lichtechtheit alle bisher bekannten Producte dieser Gattung übertrifft. Der entsprechende Farbstoff aus der Dioxynaphtalinmonosulfosäure F besitzt ähnliche Eigenschaften, nur färbt er nicht grünblau sondern reinblau.

Ausgezeichnet schöne blaue Tetrazofarbstoffe werden durch Anwendung der Dioxynaphtalinmonosulfosäure S erhalten, welche Säure besonders von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in der vielseitigsten Weise benutzt wird. Nach deren D. P. 61947 kann in dem Typus

$$\text{Tetrazodiphenyl} < {\text{Dioxynaphtalinsulfosäure S}}_{\text{R}}$$

R z. B. β-Naphtoldisulfosäure F, Sulfanilsäure, Phenol, Resorcin und noch verschiedene andere Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren sein. Tetrazodiphenyl kann durch Tetrazoditolyl und Tetrazophenyltolyl ersetzt sein.

Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning haben gefunden, dass bei Einwirkung von diazotirtem Diamidosulfobenzid $SO^2(C^6H^4 \cdot NH^2)^2$ (Beilstein's Handb. 2. Aufl., **2**, 525), seiner Homologen, sowie seiner Oxy- und ätherificirten Oxyderivate (Annaheim, Ann. 172) auf Oxycarbonsäuren Farbstoffe entstehen, deren Chromfärbungen sich vor denjenigen der Farbstoffe des D. P. 44170[3]) (Alizaringelb GG, der einzige Farbstoff, welcher die gelben Pflanzenfarbstoffe zu ersetzen vermag) durch eine bedeutend höhere Walk- und Seifechtheit auszeichnen. Die Walk- und Seifenechtheit bei einzelnen Farben dieser Reihe, z. B. beim Farbstoff aus diazotirtem Diamidosulfobenzid mit Salicylsäure oder beim Farbstoff aus diazotirtem Diamidodiäthoxysulfobenzid mit Salicylsäure, ist eine absolute. Das Tetrazosulfobenzid scheidet sich in schmutzig gelben amorphen Flocken ab. Man lässt dasselbe bei 0°

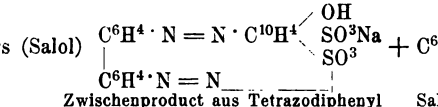
[1]) Techn.-chem. Jahrb. **10**, 492. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 497, wo als Patent-No. unrichtig 53567 steht. — [3]) Ibid. **11**, 504.

auf eine Lösung von o-Kresotinsäure und Soda einwirken, wobei sich ein schwer löslicher ockergelber Farbstoff abscheidet. Beansprucht werden die Combinationen der Tetrazoverbindungen von Diamidosulfobenzid, Diamidodiäthoxysulfobenzid und Diamidodimethoxysulfobenzid mit Salicylsäure, von Diamidosulfobenzid mit o- und mit m-Kresotinsäure, mit α-, sowie mit β-Oxynaphtoësäure vom Schmelzp. 216° (D. P. 61826).

Die Dioxynaphtalindisulfosäure, welche man durch Verschmelzen der Naphtoltrisulfosäure bezw. der Naphtosultondisulfosäure des D. P. 56058[1]) mit Aetzalkalien erhält, vermag nach D. P. 59161 der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning sich mit 2 Mol. derselben oder mit zwei unter einander verschiedenen Molecülen Diazoverbindung oder mit 1 Mol. einer Tetrazoverbindung zu vereinigen. Die mit einem Mol. Diazoverbindung erhaltenen, in der Regel rot bis violetrot gefärbten Azofarbstoffe, vereinigen sich mit einem zweiten Mol. der erst angewendeten, oder einem Mol. einer anderen Diazoverbindung zu schwarzfärbenden Azofarbstoffen. Am wertvollsten sind diejenigen Farbstoffe, welche durch Combination der Dioxynaphtalindisulfosäure mit einem Mol. eines sulfurirten und einem Mol. eines nicht sulfurirten Diazokörpers entstehen. Die Farbstoffe, welche mittelst zweier Mol. sulfurirter Diazoverbindungen dargestellt werden, färben weniger gleichmässig. Die mit nicht sulfurirten Diazoverbindungen hergestellten Farbstoffe verändern in satten Färbungen die Farbe und lassen sich abreiben. Wenn beim Färben mit diesen Farbstoffen im sauren Bade noch Kaliumchromat zugesetzt wird, so wird das Schwarz noch tiefer als ohne diesen Zusatz. Zur Anwendung kommen die Diazoverbindungen von Anilin, Benzidin, Naphthionsäure, der Naphtylaminsulfosäure Brönner, der Naphtylamindisulfosäuren G und R, sowie der β-Naphtylamintrisulfosäure, welche aus der Naphtoltrisulfosäure des D. P. 22038[2]) durch Ammoniak erhalten wird, in Verbindung mit den Diazoverbindungen von p-Nitranilin, Acet-p-phenylendiamin, α- und β-Naphtylamin.

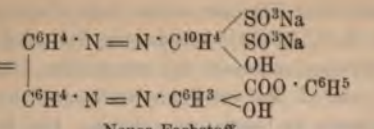
L. Cassella & Co. verwendet zur Alkylirung der Farbstoffe des D. P. 54084[3]) nicht allein Aethylhalogen, sondern auch dessen Homologe sowie Benzylchlorid. Die Farbstoffe sind sämtlich rot und färben ungebeizte Baumwolle, Wolle und Seide in saurem und in alkalischem Bade an (D. P. 59216).

Das aus Tetrazodiphenyl und β-Naphtoldisulfosäure G entstehende Zwischenproduct (D. P. 40954[4]) wird von der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in alkalischer Lösung mit Oxycarbonsäureäthern combinirt. Zweckmässig werden die Farbstoffe noch weiter alkylirt. Besonders wertvolle Farbstoffe entstehen bei Anwendung des Salicylsäurephenyl-

äthers (Salol) 

Zwischenproduct aus Tetrazodiphenyl und β-Naphtoldisulfosäure G — Salicylsäurephenyläther (Natriumsalz)

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 478. — [2]) Ibid. **4**, 228. — [3]) Ibid. **13**, 498. — [4]) Ibid. **10**, 492.



Neuer Farbstoff.

Der in Wasser leicht lösliche Farbstoff färbt im sauren Bade Baumwolle und Wolle lebhaft krapprot. Der äthylirte Farbstoff krystallisirt sehr gut und färbt wie der vorige, aber die Färbung ist alkaliecht und kann deshalb auch im alkalischen Bade hervorgebracht werden (D. P. 59855).

Die Hydrazincarbonsäuren liefern nach D. P. 58069 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. beim Erhitzen mit Dioxyweinsäure auf dem Wasserbade in essigsaurer Lösung gelbe bis braunrote Hydrazonfarbstoffe. Von den Tartrazinen,[1]) die man durch Einwirkung von Hydrazinsulfosäuren auf Dioxyweinsäure erhält, unterscheiden sich diese Farbstoffe dadurch, dass sie beizenfärbend sind. Beansprucht werden die von folgenden Amidocarbonsäuren sich ableitenden Hydrazinverbindungen: m-Amidobenzoësäure, o-Amidosalicylsäure ($COOH \cdot OH \cdot NH^2 = 1 \cdot 2 \cdot 3$) Hübner, Ann. **195,** 17, p-Amidosalicylsäure ($COOH \cdot OH \cdot NH^2 = 1 \cdot 2 \cdot 5$) Ann. **130,** 243; Amido-m-Kresolcarbonsäure, welche durch Nitrirung und Reduction der o-Oxymetatoluylsäure ($COOH \cdot OH \cdot CH^3 = 1 \cdot 2 \cdot 4$) entsteht. Man lässt moleculare Mengen von Dioxyweinsäure und Hydrazincarbonsäure in wässeriger Lösung in Gegenwart von etwas essigsaurem Natron bei Wasserbadtemperaturen auf einander wirken. Die gelben bis rotbraunen Farbstoffe eignen sich besonders mit Chromsäure fixirt, gut zum Druck.

Bei obigem Verfahren reagirt zunächst 1 Mol. der Dioxyweinsäure auf 1 Mol. einer Hydrazincarbonsäure unter Bildung schwach färbender Producte und erst dann mit einem zweiten Molecul einer Hydrazincarbonsäure unter Bildung intensiv färbender Farbstoffe. Ersetzt man nun das zweite Molecul der Hydrazincarbonsäure durch eine von den zuerst angewendeten verschiedene Hydrazinverbindung, so erhält man gemischte Farbstoffe. Das zweite Molecul braucht hierbei nicht eine Hydrazincarbonsäure sein, sondern es kann jede andere Hydrazinverbindung bezw. deren Sulfosäure verwendet werden. Die Reihenfolge der Einwirkung kann auch die umgekehrte sein.

Von diesen gemischten Hydrazinfarbstoffen haben sich diejenigen am brauchbarsten erwiesen, welche entstehen durch Condensation von 1 Mol. Dioxyweinsäure mit 1 Mol. m-Phenylhydrazincarbonsäure und je 1 Mol. Phenyl-Tolyl-Xylylhydrazin oder Phenylhydrazinsulfosäure. Die Producte sind in Wasser schwer löslich; sie können zum Drucken und Färben mit gelber Farbe benutzt werden (Zus. P. 59217).

Wenn man 2 Mol. diazotirtes p-Amidoacetanilid auf 1 Mol. m-Phenylendiamin in alkalischer Lösung auf einander einwirken lässt, so erhält man nach D. P. 57429 von K. Oehler in Offenbach a. M. ein in verdünnter Salzsäure mit bräunlichroter Farbe schwer lösliches Product, welches beim Be-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 8, 421 (D. P. 34294).

handeln mit concentrirter Salzsäure einen leicht löslichen braunen Farbstoff liefert. Der nach D. P. 32502 [1]) hergestellte braune Farbstoff, welcher aus 1 Mol. der vom p-Phenylendiamin sich ableitenden Diazoverbindung ($NH^2 \cdot C^6H^4 \cdot N^2 \cdot A$) und 1 Mol. m-Phenylendiamin hergestellt werden kann, ist von dem erwähnten Farbstoffe verschieden. Das Braun eignet sich vornehmlich für Jute und Leder, welche Stoffe es mit oder ohne Beize dunkel braun färbt.

Wie bekannt, lassen sich die Sulfosäuren der Thio-p-toluidine leicht diazotiren und geben dann in Combination mit Aminen, Naphtolen etc. Azofarbstoffe. Dahl & Co. geben nun an, dass sich die Sulfosäuren der Thio-p-toluidine auch mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen combiniren lassen. Sowol die Sulfosäure des Dehydrothiololuidins, als auch die des höher geschwefelten p-Toluidins (Primulins) lässt sich leicht mit Tetrazodiphenyl combiniren. Die Kupplung geht nicht sofort an beiden Diazogruppen vor sich, sondern es entsteht, ähnlich wie bei der Combination des Tetrazodiphenyls mit anderen Amidosulfosäuren, erst ein Zwischenproduct mit 1 Mol. Thio-p-toluidinsulfosäure, welches noch eine freie Diazogruppe enthält; dieses Zwischenproduct ist rot gefärbt und löst sich nicht in Soda auf. Nach längerem Stehen mit einem zweiten Molecül Thio-p-toluidinsulfosäure geht die rote Farbe mehr und mehr in Orange über und der Niederschlag ist nach ca. 8 tägigem Stehen in Soda leicht mit goldgelber Farbe löslich. Dieser Farbstoff bildet ein braungelbes Pulver, ist in Wasser leicht löslich und färbt ungebeizte Baumwolle in alkalischem, mit etwas Kochsalz versetztem Bade prachtvoll gelb. Die Färbung ist seifenecht. Das Zwischenproduct kann natürlich auch zu anderweitigen Combinationen dienen. Mit Naphthionsäure liefert er einen orangeroten Farbstoffen, mit Salicylsäure ein schönes, äusserst waschechtes Gelb (D. P. 57095).

Nach dem Zus. D. P. 61742 lassen sich statt der Thio-p-toluidinsulfosäuren auch diejenigen Sulfosäuren verwenden, welche man erhält, wenn man das aus 2 Atomen Schwefel und 1 Mol m-Xylidin bei 250° erhaltene Schmelzproduct mit rauchender Schwefelsäure sulfurirt. Ein gelber Farbstoff entsteht, wenn das Zwischenproduct aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl und 1 Mol. Thioxylidinsulfosäure mit 1 Mol. Salicylsäure combinirt wird. Ein roter Farbstoff entsteht aus eben genanntem Zwischenproduct durch Combination mit Naphthionsäure.

Wie das Primulin lassen sich nach J. R. Geigy (D. P. 59290) auf der Faser diazotiren und mit Phenolen oder Aminen combiniren diejenigen Verbindungen, welche entstehen, wenn man p-Nitrotoluolsulfosäure unter dem Einfluss von kaustischen Alkalien mit p-Phenylendiamin oder p-Toluylendiamin condensirt. p-Phenylendiamin und p-Nitrotoluolsulfosäure werden einfach in wässriger Lösung zusammengebracht und die Lösung mit Natronlauge versetzt, worauf die Flüssigkeit bald in's Sieden gerät. Nach Vollendung der Reaction kann der Farbstoff ausgesalzen werden. Im Gegen-

[1]) Monnet & Co. in Techn.-chem. Jahrb. 7, 442.

satz zu den Farbstoffen der D. P. 46252 u. 48528[1]) wird die selbst verdünnte, wässrige Lösung des braunen Farbstoffpulvers durch Säuren in blauschwarzen Flocken gefällt, welche durch salpetrige Säure in eine rotbraune Diazoverbindung übergeführt werden. Conc. Schwefelsäure löst den Farbstoff mit rotvioleter Farbe. Der ungebeizten Baumwolle teilt er im neutralen, alkalischen oder mit Salmiak versetzten Bade eine rotbraune Färbung mit. In eine saure Nitritlösung eingebracht, wird die Faser erst schwarz und alsdann braun und liefert nun, nach dem Waschen in alkalische Naphtollösungen getaucht, bordeauxrote, mit Resorcin und m-Phenylendiamin braune, mit α-Naphtylamin schwarze Töne. Dieselben Eigenschaften zeigt der mittelst p-Toluylendiamin erhaltene Farbstoff. Durch Reductionsmittel, wie Zinkstaub und Alkali, Zinn und Salzsäure etc., werden die Farbstoffe in Diamidostilbendisulfosäure und p-Phenylendiamin bezw. p-Toluylendiamin gespalten. Vermutlich gehören die neuen Producte zur Klasse der Azofarbstoffe; ihre Bildung verläuft im Sinne der folgenden Gleichung:

$$2\,C^6H^3(CH^3)\cdot(NO^2)\cdot SO^3Na + 2\,C^6H^4(NH^2)^2 =$$

$$\begin{array}{l} CH{-}C^6H^3{<}\begin{array}{l}SO^3Na\\ N^2{-}C^6H^4\cdot NH^2\end{array} \\ | \\ CH{-}C^6H^3{<}\begin{array}{l}N^2{-}C^6H^4\cdot NH^2\\ SO^3Na\end{array} \end{array} + 4\,H^2O.$$

4. Induline, Azine, Primulinfarbstoffe.

Auf dem Gebiete der Indulinfarbstoffe ist die Thätigkeit eine sehr rege gewesen, wie die nachfolgende Patentlitteratur zeigt.

Ein von den bis jetzt bekannten Indulinen völlig verschiedener Körper wird nach Dahl & Co. (D. P. 60426) erhalten, wenn man 1 Mol. salzsaures Amidoazobenzol mit 1 Mol. Anilinöl ohne Zusatz eines Anilinsalzes so lange bei einer 95 bis 100° nicht übersteigenden Temperatur erhitzt, bis alles Amidoazobenzol verschwunden ist. Wird die zähflüssige Schmelze mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, so geht neben etwas Anilin eine grosse Menge p-Phenylendiamin in Lösung. Ist die Schmelze richtig verlaufen, so ist diese Lösung nur schwach violet. Die von Anilin und p-Phenylendiamin befreite Masse ist in Alkohol bis auf geringe Mengen von Azophenin löslich.

Wird bei dem Verfahren nur die Hälfte Salzäure wie vorhin angewendet, so entsteht neben dem spritlöslichen auch ein wasserlösliches ebenfalls neues Indulin. Man verschmilzt also $^1/_2$ Mol. salzsaures und $^1/_2$ Mol. freies Amidoazobenzol mit 1 Mol. Anilin oder 1 Mol. freies Amidoazobenzol mit $^1/_2$ Mol. Anilin und $^1/_2$ Mol. salzsaurem Anilin. Nach beendigter Reaction giesst man die Schmelze in Wasser, versetzt bis zu stark saurer Reaction mit Salzsäure und kocht. Hierbei geht ein violetroter Farbstoff in Lösung. Durch Ausfällen der Base mit Alkali, Wiederlösen derselben in Salzsäure und Aussalzen erhält man den Farbstoff rein. Das Chlorhydrat derselben ist in Alkohol schwer löslich, ebenso das Sulfat in Wasser. Durch Ver-

[1]) Leonhardt, Techn. chem. Jahrb. 11, 510; 12, 484.

schmelzen der beiden Induline mit p-Phenylendiamin entstehen blaue wasserlösliche Induline.

Wenn Amidoazobenzol, Chinonanilid, Azophenin oder die mit dem Gesamtnamen Spritinduline bezeichneten Farbstoffe, oder ein Gemenge derselben, oder eine aus salzsaurem Amidoazobenzol und Anilin bestehende Indulinschmelze in irgend einem Stadium mit Benzidin und salzsaurem Benzidin auf höhere Temperatur erhitzt werden, so entstehen nach R. Hirsch (D. P. 60748) unter lebhafter Reaction und Amoniakentwickelung blaue Farbstoffe, welche durch Licht- und Seifenechtheit, sowie dadurch ausgezeichnet sind, dass sie ungebeizte Baumwolle anfärben. Der Fortschritt der Reaction wird durch Probeziehen und Auflösen der Probe in verdünnter Salzsäure ermittelt. Statt salzsaurem Benzidin kann Benzoësäure verwendet werden; der Ersatz bietet aber keinen Vorteil. Die Farbstoffe sind in verdünnter Salzsäure leicht löslich. Ihre Nüance ist etwas grüner als die derjenigen Induline, welche durch Schmelzen mit p-Phenylendiamin erzeugt werden.

O. Hoffmann in Halle a. S. (D. P. 59139 hat gefunden, dass die Disazoverbindungen des α-Naphtols, welche man erhält, wenn man 2 Mol. einer Diazoverbindung mit 1 Mol. α-Naphtol in stark alkalischer Lösung vereinigt, mit grosser Leichtigkeit schon bei etwa 130° durch Schmelzen mit p-Phenylendiamin und etwas Benzoësäure oder salzsaurem p-Phenylendiamin in wasserlösliche, rötlichblaue Farbstoffe übergeführt werden. Ihre salzsauren Salze sind in kaltem Wasser ziemlich, in heissem leicht löslich; Zusatz von essigsaurem Natron oder Alkalien scheidet die Farbstoffe aus der Lösung aus. Sie färben ungebeizte oder mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle rötlichblau und sehr echt.

Es wurden Induline dargestellt aus:	Reaction mit H^2SO^4	Färbung
Anilindisazo-α-naphtol $\frac{C^6H^5N^2}{C^6H^5N^2}>C^{10}H^6 \cdot OH(\alpha)$	grünblau	violetblau
Sulfanilsäuredisazo-α-naphtol	grünblau	violetblau
Amidoazobenzoldisazo-α-naphtol	blaugrau	violetblau
p-Nitranilindisazo-α-naphtol	rotviolet	rotblau

Die Société anon. des Matières colorantes et Produits chimiques de St. Denis erhält ein wasserlösliches Indulin, indem p-Diamidoazoxybenzol vom Schmp. 185° (Mixter. Am. chem. 5, 4) mittelst eines Gemisches von Anilinchlorhydrat und Anilin bei Temperaturen von 160 bis 180° behandelt wird. Die abgekühlte Masse wird mit heissem Wasser und Salzsäure behandelt und die Lösung mit Kochsalz und Chlorzink ausgefällt. Der Farbstoff löst sich in 200 Tln. kochendem Wasser, färbt mit Tannin gebeizte Baumwolle dunkel violetblau und ist licht- und seifenecht. (D. P. 57167.)

Entgegen den Angaben des D. P. 19224 von Witt[1]) hat das Farbwerk

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 5, 471.

Griesheim a. M. Wm. Noetzel & Co. beobachtet, dass bei der Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethyl(-diäthyl-)anilin auf primäre aromatische Amine bei Gegenwart von Salzsäure und bei einer Temperatur zwischen 90 und 150° Farbstoffbildung stattfindet, und dass dabei keine teerartige Nebenproducte und nur geringe Mengen von Azophenin entstehen. An Stelle der primären Amine können auch Amidoazoverbindungen verwendet werden, dagegen eignen sich die Sulfosäuren der vorgenannten Amine und Amidoazoverbindungen nicht besonders. Man erwärmt 50 Tle. Anilin mit 15 Tln. Salzsäure (20° B.) auf 90° und setzt dann 25 Tle. salzs. Nitrosodimethylamin zu. Nach beendigter heftiger Reaction erwärmt man noch einige Zeit auf 120°. Die feste Masse wird in Wasser gelöst und der Farbstoff ausgesalzen. Derselbe ist von dunkelbrauner Farbe und löst sich mit braunroter Farbe in heissem Wasser und Alkohol. Er färbt Wolle und Seide, sowie tannirte Baumwolle graublau. Je nach der Temperatur, der Menge der Salzsäure oder der Dauer der Reaction resultiren rotviolete, rotblaue bis rotgraue Farbstoffe. Diese bilden, ähnlich den Safraninen, drei Reihen von Salzen, von denen nur die einsäurigen beständig sind und sich auf der Faser fixiren lassen. Sie besitzen zum Teil stark ausgesprochene Fluorescenz sowol in wässriger als auch in alkoholischer Lösung. Conc. Schwefelsäure löst die Farbstoffe mit grüner Farbe auf. Sie färben mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle sehr waschecht, auch ohne jeden Zusatz Baumwolle direct; am schönsten Wolle in neutralem Bade ohne anderen Zusatz. Sie eignen sich zum Teil besonders zum Aufsetzen oder Nüanciren von Indigblau und zum Druck. (D. P. 58345.)

Die bei der Blauschmelze entstehenden, in Wasser unlöslichen phenylirten Rosaniline werden nach D. P. 57559 von Farbwerk Griesheim a. M. (Wm. Noetzel & Co.) in blaue wasserlösliche Farbstoffe übergeführt, indem man sie in geschmolzenes p-Phenylendiamin einträgt und die Schmelze etwa 4 Stunden lang auf 180° erhitzt, bis die Ammoniakentwickelung aufhört. Die nach dem Erkalten zerkleinerte Schmelze wird in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und der Farbstoff ausgesalzen. Alle drei bekannten phenylirten Rosaniline, nämlich Mono-, Di- und Triphenylrosanilin, liefern Farbstoffe von gleicher Nüance, welche gebeizte Baumwolle, sowie Wolle und Seide in neutralem Bade mit blauer, ungebeizte Baumwolle mit rotblauer Farbe anfärben.

Bei der Darstellung des als Nilblau bekannten blauen basischen Farbstoffes[1]) wird nach Zus. P. 60922 der Badischen Anilin- und Sodafabrik an Stelle von α-Naphtylamin das bisher technisch noch nicht verwendete Benzyl-α-Naphtylamin verwendet. Es entsteht ein dem Nilblau ähnlicher Farbstoff, der sich jedoch durch eine wesentlich grünere Nüance der damit erzielten Färbungen und durch grössere Löslichkeit vor demselben auszeichnet. Die Bildung des neuen Farbstoffes erfolgt mit grosser Leichtig-

[1]) D. P. 45268, Techn.-chem. Jahrb. 11, 493.

keit durch Erwärmen der berechneten Mengen von salzsaurem Nitrosodiäthyl-m-amidophenol und Benzyl-α-Naphtylamin oder salzsaurem Benzyl-α-Naphtylamin bei Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie Eisessig, Essigsäure, Alkohol u. dergl. Während das Nilblau das Amidoderivat des Neublaus ist, erweist sich der neue Farbstoff als das in der Amidogruppe des Nilblaus benzylirte Derivat: $C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot HN \cdot C^{10}H^5 < \overset{O}{\underset{N}{>}} C^6H^3 \cdot N(C^2H^5)^2Cl$. Es kommt als Nilblau BB in den Handel. Es ist äusserst alkaliempfindlich, jedoch nicht erheblich, wenn es durch den Färbeprocess mit der Faser verbunden ist (s. Chem. Ind. 1892, 130).

Aus Nitrosodimethylanilinsalzen und m-Amidophenol entstehen nach D. P. No. 55059[1]) graue bis schwarze Farbstoffe. Mit einigen substituirten m-Amidophenolen erhält man nach D. P. 62367 von A. Leonhardt & Co. schöne grünblaue Farbstoffe. Die besten Resultate hat bis jetzt ein Dimethyl-m-amidokresol geliefert, welches erhalten werden kann durch Diazotirung von m-Amidodimethyl-o-toluidin (darstellbar durch Nitrirung von Dimethyl-o-toluidin in schwefelsaurer Lösung und darauf folgende Reduction) in stark angesäuerter Lösung und Zersetzung der Diazoverbindung durch Wasser. Lässt man auf Dimethyl-m-amidokresol Chinondichlorimide in geeigneter Weise einwirken, so entstehen Farbstoffe, welche zum Teil schön krystallisiren und in der Nüance dem Methylenblau sehr ähnlich sind; noch interessantere Resultate ergiebt die Einwirkung von p-Nitrosoderivaten aromatischer Amine, sofern dieselbe zu Producten führt, welche durch ihre grünblaue, bei künstlicher Beleuchtung sogar rein grüne Nüance von allen bis jetzt bekannten basischen blauen Farbstoffen sich vorteilhaft unterscheiden. Man erwärmt die Componenten in einem geeigneten Lösungsmittel wie Alkohol, Eisessig, Glycerin.

Durch Einwirkung von salzsauren dialkylirten Nitrosanilinen auf 1-5-Dioxynaphtalin bezw. auf 1-2-Tetraoxydinaphtyl (aus β-Naphtochinon) in der Wärme entstehen nach D. P. 57547 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning graue basische Farbstoffe, welche zum Druck und Färben tannirter Baumwolle dienen.

Durch Erwärmen von symmetrischer Dioxybenzoësäure mit salzsaurem Nitrosodimethyl- bezw. Nitrosodiäthylanilin bei Gegenwart eines Lösungsmittels, wie Wasser, Alkohol oder Eisessig entstehen nach D. P. 57938 der Bad. Anilin- und Soda-Fabr. blaue Farbstoffe. Dieselben bilden metallglänzende violettschwarze Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in Alkalien dagegen leicht mit blauer Farbe löslich sind. Die Lösungen in Alkohol sind violet und besitzen eine starke rote Fluorescenz. Die Farbstoffe eignen sich nicht nur für sich zum Färben, sondern auch in Verbindung mit anderen auf Chrombeize ziehenden Farbstoffen.

Bekanntlich entstehen bei der Behandlung von Methyl- und Aethyl-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 507.

benzylanilin, sowie von Dibenzylanilin mit rauchender Schwefelsäure Sulfosäuren, in denen die Sulfogruppe in dem Benzylrest enthalten ist. Diese Sulfosäuren geben wie die nicht sulfurirten Basen Nitrosoverbindungen, welche mit Phenolen Farbstoffe liefern (Engl. P. 5896/1887). Von besonderem Wert sind die von Friedr. Bayer & Co. dargestellten Farbstoffe aus Resorcin und 1-2-Dioxynaphtalin. Man versetzt eine Lösung von Resorcin in Eisessig allmälig mit Nitrosoäthylbenzylanilinsulfosäure. Der Farbstoff wird der metallisch glänzenden Schmelze durch Ausziehen mit einer heissen verdünnten Lösung von Natriumacetat entzogen. Das Natronsalz des Farbstoffs wird ausgesalzen; es ist in Wasser mit schön blauer Farbe löslich. Der entsprechende (1-2)-Dioxynaphtalin-Farbstoff färbt chromgebeizte Wolle grau bis schwarz und sehr licht- und walkecht (D. P. 59034).

Nach dem Zus. D. P. 62174 wird statt der genannten Nitrosoverbindungen die nitrosirte Monobenzylanilinsulfosäure benutzt. Letztere wird aus dem Reactionsgemisch von Benzylanilinsulfosäure, Natriumnitrit und Salzsäure, sobald die Gelbfärbung nicht mehr intensiver wird, durch Aussalzen in gelben Krystallen gewonnen. Besser ist es indess, die intermediär gebildete Nitrosaminverbindung zu isoliren, welche durch Aussalzen in farblosen Blättern ausgeschieden wird. Die Lösung derselben in conc. Salzsäure erstarrt alsbald zu einem Krystallbrei von Nitrosobenzylanilinsulfosäure. Diese lässt man auf die essigsaure Lösung von Resorcin bei Wasserbadtemperatur einwirken. Auf Zusatz von Natriumacetatlösung und Kochsalz fällt das Natriumsalz des Farbstoffs aus, dessen Lösung Wolle im sauren Bade violet anfärbt.

Die im D. P. 54087[1]) beschriebenen basischen, Baumwolle grün färbenden Azinderivate aus Nitrosodimethylanilin + Diphenylnaphtylendiamin (u. dgl.) liefern nach Leonhardt & Co. (D. P. 58576) beim Sulfuriren mit rauchender Schwefelsäure von 20 bis 40 Proc. Anhydrid neue Farbstoffe, welche Wolle in saurem Bade dunkelgrün färben.

Werden die nach D. P. 40886[2]) erhaltenen und als „Basler Blau" bekannten Farbstoffe, welche durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Diphenylnaphtylendiamin entstehen, mit der 4fachen Menge Schwefelsäure von 20 bis 25 Proc. Anhydrid bei 40 bezw. 80° behandelt, so bilden sich nach dem Zus. D. P. 58363 von Durand, Huguenin & Co. Mono- bezw. Poly-Sulfosäuren, deren Salze in Wasser leicht löslich sind und blaue Nüancen geben. Die Polysulfosäuren geben graublaue Töne.

Lässt man statt der im D. P. 40886 angegebenen Nitrosoderivate tertiärer aromatischer Amine Chinondichlordiimid auf Diphenylnaphtylendiamin (2, 7) in methylalkoholischer Lösung einwirken, so entsteht nach Zus. D. P. 58371 von Durand, Huguenin & Co. ein Farbstoff, der mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle in violeten Nüancen färbt. Der

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 507. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. 10, 500; s. auch D. P. 47549 das. 11, 522.

Farbstoff ist in Wasser und Alkohol viel löslicher als derjenige des Hauptpatents und giebt rötere Töne als jener.

Durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf m-Toluylendiamin entsteht nach Witt (Ber. **12**, 931) ein wenig beständiger blauer Farbstoff, der durch gelinde Oxydation in einen beständigen roten Farbstoff umgewandelt wird. Mit p-Toluylendiamin konnte Witt keinen technisch verwendbaren Farbstoff darstellen. Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik hat indess nach D. P. 59185 beim Verschmelzen von p-Phenylendiamin mit Nitrosodimethylanilinchlorhydrat einen technisch wertvollen blauen Farbstoff erhalten, dessen Färbungen auf tannirter Baumwolle sehr licht- und seifenecht sind. Ein Zusatz von Benzoësäure, welcher nicht unbedingt nötig ist, ermöglicht eine Ermässigung der Temperatur (etwa 130°) und damit die Erzielung reinerer Farbentöne. Die Schmelze wird mit Natronlauge von 40° B. bei 80 bis 90° ausgezogen, wobei die Farbbase als zähe Masse zurückbleibt, deren salzsaure Lösung nach der Filtration zur Trockne verdampft wird. Der Farbstoff bildet ein bläulich schwarzes amorphes Pulver, das in Wasser sehr leicht mit violeter, in Alkohol mit blauer Farbe löslich ist. Das Product ist vollständig verschieden von dem sogen. Toluylenblau, dem Neutralrot und Neutralviolet des D. P. 15272.

Cassella & Co. stellen Azinfarbstoffe durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethyl-(bezw.-diäthyl-)anilin auf die alkylirten m-Diamine her. Die roten bis blauvioleten Farbstoffe sind in Wasser leicht löslich; die Färbungen auf tannirter Baumwolle sehr waschecht. Von alkylirten m-Diaminen kommen nach D. P. 59063 zur Anwendung: Dimethyl-, Diäthyl-, Trimethyl-, Triäthyl-m-phenylen- oder -m-toluylendiamin.

Nach D. P. 56722[1]) lassen sich die durch Einwirkung von Nitrosodialkylanilin auf β-Naphtol entstehenden, als „Neublau" bekannten Farbstoffe durch Einwirkung von primären Mono- oder Diaminen der aromatischen Reihe in neue grünlichblaue Farbstoffe überführen; dieselben werden jedoch durch Alkalien in ähnlicher Weise verändert wie die Ausgangsproducte. In dem Verfahren des D. P. 54658 von Cassella[1]) sind die primären Basen der aromatischen Reihe durch die secundären Basen der Fettreihe ersetzt und so (nach Oxydation der entstehenden Condensationsproducte) Farbstoffe erhalten worden, welche sich durch Beständigkeit gegen Alkalien auszeichnen. Statt der secundären Basen kann man nun nach dem D. P. 59084 der Farbenfabriken Fr. Bayer & Co. die primären Basen der Fettreihe oder Ammoniak verwenden. Mit Ammoniak verbinden sich zwar nicht alle als Neublau bezeichneten Farbstoffe, sondern nur das aus Nitrosodialkylanilin und β-Naphtol entstehende wahre Oxazin

$$C^{10}H^6<\begin{matrix}O\\N\end{matrix}>C^6H^3 \cdot N(CH^3)^2Cl$$

vereinigt sich unter geeigneten Bedingungen mit Ammoniak zu einem Körper,

[1]) *Techn.-chem.* Jahrb. **13**, 504.

der sich von dem Ausgangsproduct durch seine grünlichbläuere Nüance und seine wesentlich grössere Echtheit gegen Alkali auszeichnet. Man lässt die Einwirkung des Ammoniaks in alkoholischer Lösung vor sich gehen und leitet einen Luftstrom in die Lösung. Wenn die Farbe der Lösung nicht mehr intensiver wird, salzt man den Farbstoff aus. Der aus Dimethylneublau erhaltene Farbstoff färbt tannirte Baumwolle grünstichig blau, der aus Diäthylneublau dargestellte rein grünblau.

Witt hat das Neublau in einen Farbstoff übergeführt, der sich durch die rein grünlichblaue Farbe seiner Lösung und durch seine Fähigkeit, mit concentrirten Säuren braunrote Lösungen zu bilden, von jenem unterscheidet. Die Färbungen, welche dieser Farbstoff auf gebeizter Baumwolle liefert, sind rein indigoblau und erscheinen auch bei künstlichem Licht rein blau. Diese Umwandlung des Neublaus erfolgt nach D. P. 61662 in geringem Maasse schon bei andauerndem Kochen mit Wasser. Doch ist dieses Verfahren zur Darstellung des neuen β-Naphtolblaus, Cyanamin genannt, nicht geeignet. Eine rasche Verwandlung des Naphtolviolets in Cyanamin findet dagegen statt, wenn man ersteres der Einwirkung kaustischer Alkalien, zweckmässig in alkoholischer Lösung, unterwirft. Die Schmelze von β-Naphtol, salzsaurem Nitrosodimethylanilin und Alkohol wird nach vollendeter Bildung des Naphtolviolets (Neublaus) mit Natronhydrat und Alkohol direct weiter auf dem Wasserbade erwärmt. Die dabei ausgefallene Cyanaminbase wird durch Auskochen mit Alkohol von Verunreinigungen getreunt. Das schwarzbraune Krystallpulver löst sich in verdünnter Salzsäure mit prächtig blauer Farbe. Aus der Lösung wird der Farbstoff durch Chlorzink als Doppelverbindung gefällt. Das Cyanamin bildet zum Unterschied von Naphtolviolet (Neublau) zwei Reihen von Salzen; wenn die himmelblaue Lösung der normalen Salze mit Natriumacetat oder mit viel Wasser versetzt wird, so scheidet sich ein rötlich blaues, wasserunlösliches basisches Salz ab. (Der Farbstoff entsteht anscheinend nach derselben Reaction wie bei dem Cassella'schen Verfahren D. P. 56722[1]) durch Einwirkung des in der Neublauschmelze entstandenen Dimethyl-p-Phenylendiamin auf Neublau unter Mitwirkung von Alkali; vgl. auch Witt in Ber. 1890, 2247).

Als Nebenproduct bei der Phenylrosindulinschmelze aus Benzolazo-α-naphtylamin und Anilin haben O. Fischer und E. Hepp (Ann. d. Chem. **262**, 238) einen blauen Farbstoff erhalten, das Anilidoisonaphtylrosindulin, welches durch die Spaltung mit Salzsäure einen in alkoholischer Lösung prachtvoll fluorescirenden Körper $C^{26}H^{18}N^2O^2$ ergab.

Das Anilidoisonaphtylrosindulin entsteht nach Kalle & Co. (D. P. 62179) in guter Ausbeute durch Erhitzen verschiedener Naphtol- und Naphtylaminderivate mit salzsaurem α-Naphtylamin in Anilinlösung. Erhitzt man z. B. 1 Teil Nitroso-β-naphtylamin (Ilinski, Ber., **17**, 391) mit 2 Tln. salzsaurem α-Naphtylamin und 10 Tln. Anilin auf dem Wasserbad,

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 504.

so geht die anfangs tiefgelbe Lösung durch Braun in Blau über; gleichzeitig scheiden sich schöne metallglänzende Nadeln des salzsauren Anilidoisonaphtylrosindulins ab. Dieselben werden abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen. Arbeitet man bei einer höheren Temperatur, z. B. bei 150 bis 170°, so sind nur die Nebenproducte andere, die Schmelze wird wie vorhin verarbeitet.

In derselben Weise reagiren Nitrosoäthyl- und Nitrosophenyl-α- und β-naphtylamin (D. P. No. 40379)[1]), Nitrosodimethyl- und Nitrosodiäthyl-α-naphtylamin (D. P. No. 50822[2]), Friedländer u. Welmanns, Ber. **21**, 3123). Auch das Product aus Nitroso-o- und p-Tolyl-α-naphtylamin und aus Nitrosodi-α-naphtylamin (D. P. No. 40379) ist scheinbar mit dem Anilidoisonaphtylrosindulin identisch. Von den Nitrosonaphtolen ist nur das Nitroso-β-naphtol zu gebrauchen. Aus Benzolazo-α-naphtylamin entsteht neben Anilidoisonaphtylrosindulin — offenbar nach vorheriger Bildung von Benzolazodi-α-naphtylamin — Isonaphtylrosindulin. Die Farbstoffe können getrennt werden, indem man die Reactionsmasse in verdünnte Salzsäure giesst, das abgeschiedene Product zuerst mit Wasser und dann mit Alkohol auskocht. Das salzsaure Anilidoisonaphtylrosindulin bleibt dabei zurück.

Das Anilidoisonaphtylrosindulin lässt sich ebenso durch gewöhnliche wie durch anhydridhaltige Schwefelsäure in eine Sulfosäure überführen, die sich in reinem Wasser leicht mit blauer Farbe löst, in nicht zu verdünnten Säuren dagegen schwer löslich ist. Die Ausfärbungen mit der Sulfosäure auf Wolle erinnern an Induline; diejenigen auf Seide zeichnen sich durch auffallende Lichtechtheit und äusserst starke, rote Fluorescenz aus.

Im D. P. No. 45370[3]) der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik sind zwei in Wasser lösliche Sulfosäuren eines Rosindulins beschrieben, welche bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf diesen Körper entstehen; es sind dies die durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Disulfosäure und eine in kaltem Wasser leicht lösliche, aber nicht mehr in krystallinischer Form abzuscheidende, voraussichtlich höher sulfonirte Säure. Durch Behandlung des roten basischen Naphtalinfarbstoffes mit rauchender Schwefelsäure von 21 Proc. Anhydridgehalt bei Wasserbadtemperatur kann nach D. P. 58601 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik auch eine neue krystallisirbare Trisulfosäure erhalten werden, welche ein Zwischenglied der oben genannten Sulfosäure darstellt. Dem Natronsalz des Sulfurirungsproductes setzt man Schwefelsäure zu, worauf eine Krystallisation erfolgt. Die die nicht krystallisirende Säure enthaltende Mutterlauge wird abgegossen. Die Krystallmasse, das saure Natriumsalz der Trisulfosäure, wird aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Kochsalzlösung umkrystallisirt. Die aus der heissen wässrigen Lösung derselben durch Zusatz überschüssiger Schwefelsäure abgeschiedene freie Trisulfosäure entspricht der Formel $C^{28}H^{16}N^3(SO^3H)^3 + H^2O$. In den Mutterlaugen befindet sich die leicht lösliche, nicht krystallisirende Sulfosäure; dieselbe wird direct erhalten, wenn man das oben an-

[1]) Techn.-chem Jahrb. **10**, 501. — [2]) Ibid. **12**, 484. — [3]) Techn.-chem. Jahrb. **11**, 520; *s. a. D. P. 52922* das. **13**, 506.

gegebene Sulfurirungsgemisch längere Zeit erhitzt oder eine Schwefelsäure von höherem Anhydridgehalt verwendet. Man erhitzt so lange, bis eine in das Natronsalz übergeführte Probe sich bis auf das entsprechende Kochsalz in kalter 25proc. Salzsäure vollständig löst. Die Sulfirungsmasse wird hierauf in bekannter Weise gekalkt, in das Natronsalz verwandelt und zur Trockene verdampft. In ihren Färbeeigenschaften unterscheidet sich die krystallisirende Trisulfosäure von der leicht löslichen durch blauere Nüance.

Bei der Untersuchung des Azophenins der Naphtalinreihen, des Anilidonaphtochinonanils, erhielten O. Fischer und Hepp (Ber. **21**, 2621) einen unlöslichen roten basischen Farbstoff. Aus diesem sind durch Sulfuriren eine Mono-, Di- und Trisulfosäure hergestellt worden (D. P. 45370; s. oben). Durch Anwendung von an bestimmten Stellen sulfonirten Naphtalinderivaten kann man nach D. P. 59180 von Th. Peters beim Schmelzen derselben mit Anilin direct zu alkali- bezw. wasserlöslichen Sulfoproducten gelangen, welche durch Behandlung mit conc. Schwefelsäure in wertvolle Farbstoffe umgewandelt werden.

Hierzu eignen sich die Nitroso-β-naphtolmonosulfosäure Meldola's, die nitrosirten β-Naphtoldisulfosäuren R und G, die Nitrosoverbindung der Phenyl-β-naphtylaminsulfosäure $NH \cdot C^6H^5 : SO^2OH = 2 : 6$, sowie diejenigen Azoverbindungen, welche entstehen durch Combination der Diazokörper (und auch der Tetrazokörper, wie z. B. des Tetrazodiphenyls), der Benzolreihe mit Schäfer'scher β-Naphtolmonosulfosäure, mit den β-Naphtoldisulfosäuren R und G, mit der Brönner'schen β-Naphtylaminmonosulfosäure und deren durch Substitution der Amidgruppe durch Alkyle, Phenyl oder Tolyl resultirenden Derivaten, mit der Laurent'schen α-Naphtylaminsulfosäure (Naphtalidinsulfosäure von Witt: $NH^2 : SO^2OH = 1 : 5$) und mit der dieser letzteren entsprechenden α-Naphtol-α-sulfosäure ($OH : SO^2OH = 1 : 5$). Das unter Verwendung der Naphtoldisulfosäuren R und G zu erzielende Schmelzproduct lässt gegenüber dem aus den Monosulfosäuren einen besonderen Unterschied nicht erkennen. Dis alkalilöslichen Schmelzproducte unterscheiden sich von der Monosulfosäure des oben erwähnten roten Farbstoffs dadurch, dass sie nur geringes Färbevermögen besitzen, aber mit grösster Leichtigkeit schon durch englische Schwefelsäure sich in höher sulfonirte Producte verwenden lassen, welche in kaltem Wasser leicht löslich sind und grosses Färbevermögen zeigen und in einem mehr violeten Ton färben, als die aus oben genannter Monosulfosäure durch intensive Sulfuration mittelst rauchender Schwefelsäure erhaltene Di- und Trisulfosäuren. Diese Indulinfarbstoffe werden Indocarmin genannt.

Im D. P. 56112[1]) hat die Badische Anilin- und Soda-Fabrik die Darstellung eines wasserlöslichen Indulins aus Azofarbstoffen des (1·5)-Naphtylendiamins beschrieben, welches sich durch die rotviolete Farbe seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure von den bisher bekannten wasser-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 506.

löslichen Indulinen charakteristisch unterscheidet und besonders zur Erzeugung blaustichiger schwarzer Farbentöne auf Baumwolle geeignet ist. Ein derselben Klasse angehörendes Indulin entsteht nach dem Zus. D. P. 59247, wenn man die aus Diazobenzol und (1·8)-Naphtylendiamin erhaltene Azokörper mit p-Phenylendiamin und etwas Benzoësäure auf 140° erhitzt, die Schmelze in Salzsäure löst und mit Kochsalz fällt. Der hierbei entstehende wasserlösliche Farbstoff zeigt einen noch stumpferen graublauen Ton, im übrigen aber dieselben Eigenschaften wie der Farbstoff des D. P. No. 56112. An Stelle der Azokörper aus reinem (1·8)-Naphtylendiamin kann man auch ein Gemisch derselben mit Azokörpern aus (1·5)-Naphtylendiamin verwenden.

Die im D. P. 45370[1]) der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik beschriebene Sulfosäure des Phenylrosindulins (Azocarmin) geht bei 12- bis 18stündigem Kochen mit etwa der 15fachen Menge einer Schwefelsäure von 75 Proc. SO^4H^2 in einen gelbroten Farbstoff über. Der so erhaltene schwer lösliche Farbstoff kann nach dem Abkühlen der Reactionsmasse durch Zusatz von Eiswasser gefällt und nach dem Auswaschen der Schwefelsäure sowie etwa unveränderten Ausgangsmaterials gepresst und in trockener Form erhalten werden. Dieser im D. P. 56843[2]) der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik beschriebene gelbrote Farbstoff liefert nach D. P. 58197 derselben Fabrik beim Verschmelzen mit Anilin und salzsaurem Anilin eine in kaltem wie in heissem Wasser schwer lösliche Sulfosäure A. Aus dieser Sulfosäure A entsteht durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure eine in heissem Wasser leicht lösliche Sulfosäure B; beide gehen beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad in eine bereits in kaltem Wasser lösliche Sulfosäure C über. Die letztere stimmt in allen ihren Eigenschaften mit der im D. P. 45370 beschriebenen leicht löslichen Sulfosäure überein und scheint mit dieser identisch zu sein.

Das als Sulfosäure B bezeichnete Product stellt infolge seines Egalisirungsvermögens einen wertvollen Wollfarbstoff dar; derselbe färbt die animalische Faser in saurem Bade bläulich rot. In concentrirter Schwefelsäure lösen sich diese Sulfosäuren mit grüner Farbe.

Nach dem Zus. D. P. 62191 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik entstehen auch beim Verschmelzen des gelbroten Farbstoffs mit gewissen Homologen des Anilins schwer lösliche Sulfosäuren, welche bei weiterem Sulfuriren leicht lösliche Farbstoffe liefern. Diese unterscheiden sich von den aus der Anilinschmelze hervorgegangenen durch eine andere Nüance, zeigen im übrigen jedoch dieselben vorzüglichen Färbeeigenschften; sie sind als Homologe der oben genannten Sulfosäuren des Phenylrosindulins anzusehen. Der Einfluss, welchen die Anwendung der Homologen des Anilins ausübt, ist insofern unerwartet, als sowol die Angaben der Litteratur über p-Tolylrosindulin und Iso-p-tolylrosindulin (Ann. **256**, 242), wie die Färbungen, welche die Sulfosäuren der beim Verschmelzen von Benzol-azo-o-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **11**, 520. — [2]) Ibid. **13**, 507.

tolyl-α-naphthylamin und von Benzol-azo-p-tolyl-α-naphtylamin mit Anilin und salzsaurem Anilin entstehenden „Isotolylrosinduline" geben, in Bezug auf die Nüance eine vollkommene Uebereinstimmung der Sulfosäuren des Phenylrosindulins, zum mindesten mit den Homologen der Tolylreihe erwarten liessen.

Die durch Erhitzen des gelbroten Farbstoffs mit o-Toluidin und o-Toluidinchlorhydrat auf 150 bis 170° erhaltene Schmelze wird nach Vollendung der Reaction mit Wasser behandelt und die entstehende Lösung des salzsauren o-Toluidins von dem Farbstoff getrennt. Das Natriumsalz der Sulfosäuren wird durch wiederholtes Lösen in Wasser und Ausfällen mit Natronlauge gereinigt. Die schwer lösliche Sulfosäure (o-T. A. bezeichnet) wird durch Behandlung mit Schwefelsäure von 67° B. unter schliesslicher Erwärmung in die leichter lösliche Sulfosäure o-T. B. verwandelt, diese durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in die auch in kaltem Wasser sehr leicht lösliche Sulfosäure o-T. C. Je mehr Sulfogruppen vorhanden sind, umso mehr zieht der rote Ton der Farbstoffe ins Gelbe.

Dieselben Verhältnisse treten auf, wenn man unter Verwendung von m-Xylidin die Sulfosäuren m. X. A., m. X. B. und m. X. C. darstellt.

Das Zus. D. P. 62192 betrifft die Anwendung von p-Toluidin in dem vorhergehenden Verfahren. Die beiden Sulfosäuren p-T. A. und p-T. B. färben ein blaueres Rot als die entsprechenden Sulfosäuren des Phenylrosindulins. Durch Behandlung der Säure p-T. A. mit rauchender Schwefelsäure bei Temperaturen unter 50° entsteht die Säure p-T. B., bei 100° tritt Zersetzung ein, wobei in gleichem Maasse eine sehr leicht lösliche Sulfosäure entsteht, die aber unrein färbt.

Die im D. P. 38310 (Beyer und Kegel[1]) beschriebenen Farbstoffe aus gewissen Diazosafraninen und Naphtolsulfosäuren haben sich trotz ihrer Echtheit wegen ihrer Unlöslichkeit als nicht sehr wertvoll erwiesen. Combinationsproducte von Diazosafraninen mit unsulfurirten Naphtolen sind in das Patent gar nicht aufgenommen worden und haben als unlösliche Niederschläge in der Litteratur nur kurze Erwähnung gefunden. Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik hat nun gefunden, dass diese unlöslichen Azokörper aus Diazosafraninen und Naphtolen einen stark basischen Charakter besitzen und sich durch Säuren in wasserlösliche Farbstoffe überführen lassen. Diese färben Baumwolle nicht nur mit Hülfe einer Tanninbrechweinsteinbeize, sondern auch die unpräparirte Faser in sehr licht- und walkechten, tief violeten bis blauen indigoähnlichen Nüancen (Indoïnblau). Die wasserlöslichen Farbstoffbasen, welche durch Combination der Diazoverbindungen aus Phenosafranin, ferner aus Safranin T (aus Toluylendiamin, o-Toluidin und Anilin), oder aus Safranin AS (aus Amidodimethylanilin, o-Toluidin und p-Toluidin) mit α- oder β-Naphtol entstehen, werden durch Behandlung mit Salzsäure oder Schwefelsäure, Salpetersäure, Weinsteinsäure

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 492.

Essigsäure, Oxalsäure in wasserlösliche Salze übergeführt, welche durch überschüssige Säuren ausgefällt werden. Die Farbstoffniederschläge werden nicht getrocknet, da sie beim Erwärmen mit überschüssiger Säure Zersetzung erleiden. (D. P. 61692.)

Verwendet man an Stelle der im D. P. No. 19580[1]) zur Darstellung von Gallocyanin angegebenen Tannine das Sumachtannin (d. i. das im Sumach des Handels oder den daraus erhaltenen Extracten enthaltene, vom gewöhnlichen Gallustannin verschiedene Tannin) zur Condensation mit Nitrosodimethylanilinchlorhydrat, so erhält man nach Collin und Paisley einen blauen, auf Beisen ziehenden Farbstoff, der jedoch ziemlich farbschwach ist. Wird dieser aus Sumachtannin entstehende Farbstoff jedoch kurze Zeit mit Ammoniak erhitzt, so entsteht ein starker Farbstoff, der in Wasser ziemlich leicht mit tiefblauer Farbe löslich ist. Er giebt mit Chrom- und mit Thonerdebeize blaue, mit Eisenbeizen schwarzblaue Töne. Tannin zieht ebenfalls den Farbstoff an. (D. P. 62194.)

L. Durand, Huguenin & Co. in Hüningen stellen violete und blaue Farbstoffe aus Gallocyanin her, indem dieses mit wässerigen Lösungen von Monomethylamin, Monoäthylamin, Dimethylamin oder Diäthylamin auf Wasserbadtemperatur erhitzt wird. Das nicht angegriffene Amin wird abdestillirt. Die eingetrocknete Masse bildet den Farbstoff, welcher, zum Unterschied von Gallocyanin, wasserlöslich ist. Die Farbstoffe werden zum Färben von chromgebeizter Wolle und dergl. Baumwolle gebraucht. (D. P. 57459.)

Im D. P. 55942[2]) ist ein Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe beschrieben, welches in der Ueberführung der durch Einwirkung von Anilin auf Gallocyanin entstandenen Verbindungen in Sulfosäuren und deren Salze besteht. Ebenso werden nach dem Zus. P. 57453 von Kern und Sandoz gut ziehende, blaufärbende Farbstoffe für ungebeizte Wolle und Seide und für chromgebeizte Wolle und Baumwolle erzeugt, wenn die Homologen des Anilins, nämlich p- oder o-Toluidin oder m-Xylidin, auf Gallocyanin einwirken, wobei ebenfalls Kohlensäure abgespalten wird. Die Farbstoffe werden in wasserlösliche Sulfosäure übergeführt.

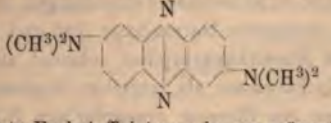
Nach dem Zus. D. P. 59134 kann man mit ähnlichem Erfolg auch α- oder β-Naphtylamin auf Gallocyanin bei 120 bis 130° einwirken lassen.

p-Amidodimethylanilin liefert mit sauren Oxydationsmitteln (Eisenchlorid, Chromsäure) einen unbeständigen roten Körper (Ber. **10**, 762; **12**, 526, 1803). Bei der Oxydation in alkalischer Lösung entsteht ein anderes, aber ebenfalls unbeständiges Product, ein brauner, in Essigsäure mit grüner Farbe löslicher Niederschlag. Beim Stehen der salzsauren Lösung an der Luft oxydirt der Körper sich zu einem grauvioleten Farbstoff. Dieser wird auch erhalten, wenn freies p-Amidodimethylanilin in wässeriger Lösung mit verdünnter Chromsäurelösung bezw. mit einer Lösung von Bichromat behandelt wird, welche mit der zur Neutralisirung des Natron gerade hin-

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 5, 477. — [2]) Ibid. 13, 509.

reichenden Menge Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt ist. Anders verläuft nach R. Hirsch (D. P. 61504) die Reaction, wenn die Oxydation des p-Amidodimethylanilins in der Weise ausgeführt wird, dass auf 1 Mol. derselben 1 Mol. Salzsäure bezw. ein halbes Mol. Schwefelsäure vorhanden ist und freie Chromsäure zur Anwendung kommt, oder wenn freies p-Amidodimethylanilin mit einer Lösung von Chromsäure und so viel Salzsäure oder Schwefelsäure, als dem p-Amidodimethylanilin entspricht, oxydirt wird, oder wenn eine Bichromatlösung auf p-Amidodimethylanilin bei Gegenwart von 2 Mol. Salzsäure oder 1 Mol. Schwefelsäure einwirkt. Unter diesen Umständen besteht das Hauptproduct der Reaction aus zwei basischen Farbstoffen, einem blauen leicht löslichen und einem grauvioleten schwerer löslichen. Wird weniger als die oben erwähnte Menge Säure angewendet, so erhält man teilweise das oben beschriebene Oxydationsproduct; nimmt man mehr Säure, so tritt starke Zersetzung unter Bildung von Chinon ein. Anstatt freier Salzsäure, Schwefelsäure oder anderer Säuren können auch deren Verbindungen mit Zink oder Eisen oder anderen Schwermetallen benutzt werden.

Der blaue Farbstoff ist in Wasser und Spiritus leicht löslich und erzeugt auf tanningebeizter Baumwolle blaue, mit Eisenbeizen tief schwarze Färbungen. Die in der Lösung befindliche geringe Menge des grauvioleten Farbstoffs kann durch Einlegen ungebeizter Baumwolle in die Lösung entfernt werden. Der blauen Farbbase kommt wahrscheinlich die Constitutionsformel zu:



Der grauviolete Farbstoff ist nur in angesäuertem Wasser völlig löslich.

Durch Erhitzen von 2 Mol. Dehydrothiotoluidin (Schmelzp. 191·5°) und 1 Mol. Schwefel entsteht die Primulinbase $C^{28}H^{22}N^4S^3$, welche in Nitrobenzol leicht, in Alkohol schwer löslich ist (Dahl, D. P. 47102)[1]) Mit 2 Mol. Schwefel entsteht dagegen die sogen. Chrominbase $C^{28}H^{18}N^4S^3$, Schmp. 340°, welche in der Schmelze von 2 Mol. Paratoluidin mit 2 Mol. Schwefel nicht aufgefunden werden konnte. Dieselbe unterscheidet sich von den in obigem Patent erwähnten Producten durch den bei 340° liegenden Schmelzpunkt durch die beinahe vollständige Unlöslichkeit in Nitrobenzol und durch die schwierige Sulfirbarkeit. Zudem ist in der Primulinbase (D. P. 51738)[2]) die Hälfte, in der Chrominbase dagegen nur ein Viertel des vorhandenen Stickstoffes als primäre Amidogruppe nachweisbar. Die Chrominbase lässt sich nach Kalle & Co. (D. P. 61204) durch Behandlung mit Alkylbromiden oder mit Salzsäure und den betreffenden Alkoholen in Alkylderivate überführen. Beim Erwärmen mit der dreifachen Menge Schwefelsäuremonohydrat, bis Lösung eingetreten ist, giebt die Chrominbase eine Sulfosäure, welche wegen der rötlichen Nüance der daraus darstellbaren

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **11**, 514. — [2]) Ibid. **12**, 485.

Azofarbstoffe als Chromin R bezeichnet wird. Eine andere Sulfosäure entsteht durch Behandlung der Chrominbase mit 4 Tln. rauchender Schwefelsäure von 30 Proc. Anhydrid bei höchstens 30°; dieselbe wird wegen der daraus entstehenden mehr gelben Azofarbstoffe Chromin G genannt. Sie ist in reinem Wasser löslich, fällt aber auf Zusatz von Säuren oder Salzen sogleich aus. Die Natronsalze beider Säuren geben gelbe, grünviolet fluorescirende Lösungen, welche Seide und Baumwolle gelb (intensiver und grünlicher, als das Dahl'sche Primulin) anfärben. Aehnlich verhalten sich die methylirten und äthylirten Chromine.

5. Alizarin und Indigo.

Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. haben eine Reihe interessanter neuer Derivate des Alizarins und seiner Analogen dargestellt. Lässt man nach D. P. 60855 auf Alizarin oder Purpurin, Flavopurpurin, Anthrapurpurin oder Anthragallol, einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäureanhydrid in Form von hochprocentiger rauchender Schwefelsäure bei niedriger, 60° nicht übersteigender Temperatur einwirken, so entstehen in guter Ausbeute neue, in Wasser unlösliche Körper, die sich als die neutralen Schwefelsäureäther von Oxydationsproducten des Alizarins etc. erwiesen haben. Aus denselben lassen sich durch verschiedenartige Behandlungsweisen neue Endproducte erhalten. Am schnellsten und bequemsten erfolgt die Umwandlung der zuerst entstandenen Verbindungen in die Endproducte, wenn man dieselben in verdünnter Natronlauge löst und kochend mit Salzsäure zersetzt. Das erste Einwirkungsproduct scheidet sich beim Eingiessen des Reactionsgemisches in Eiswasser als rotgelber Niederschlag aus, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig orangefarbige Blättchen bildet und direct als Farbstoff benutzt werden kann.

Bei der Lösung dieses Aethers in Natronlauge und vorsichtigem Zusatz von Salzsäure fällt das Zwischenproduct nicht wieder aus, sondern es bildet sich eine tiefbraungelbe Lösung, welche beim Kochen einen Niederschlag eines neuen Körpers giebt. Dieser ist, wenn Alizarin das Ausgangsmaterial war, ein Tetraoxyanthrachinon, welches wegen der Bordeauxfarbe seines Thonerdelacks den Namen Alizarinbordeaux erhalten hat. Dasselbe lässt sich am besten in der Weise chemisch rein gewinnen, dass man es zuvor aus kleinen, dünnwandigen Retorten trocken destillirt und dann aus Eisessig, in welchem es jedoch nur sehr schwer löslich ist, oder besser aus Nitrobenzol umkrystallisirt. Es bilden sich so prächtige granatrote Krystallnadeln, welche bei 280° noch nicht schmelzen. Das Acetylderivat ist ein Tetraacetyltetraoxyanthrachinon vom Schmelzp. 198°.

Aehnliche Körper entstehen aus Purpurin, Flavopurpurin, Anthrapurpurin und Anthragallol bei gleicher Behandlung.

Das Alizarin-Bordeaux zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem Alizarin selbst. Es ist ebenso beständig wie letzteres, und es lassen sich auf dasselbe die nämlichen Reactionen, welche beim Alizarin zu neuen Farbstoffen

führen, anwenden. Durch Behandlung der Eisessiglösung des Alizarinbordeaux mit Salpetersäure entsteht nach Bayer's D. P. 58480 ein in Wasser unlösliches hochrotes Mononitroproduct. In wenig verdünnter Natronlauge löst es sich mit violetroter Farbe; schon bei geringem Ueberschuss an Alkali fällt wie beim Nitroalizarin das in verdünnter Natronlauge sehr schwer lösliche neutrale Natronsalz aus; diese Eigenschaft kann zur weiteren Reinigung des Nitrokörpers dienen. Während sich aber trockenes Nitroalizarin in conc. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe löst, ist die Farbe der Lösung des neuen Körpers in Schwefelsäure schön carminrot. Thonerdebeizen werden von demselben lebhaft ziegelrot angefärbt, es eignet sich daher das neue Product als solches zum Färben und Drucken.

Das durch Reduction des Nitrokörpers in alkalischer oder saurer Lösung dargestellte Amido-Alizarinbordeaux löst sich in conc. Schwefelsäure wie das Nitroderivat mit roter Farbe. Die Lösung in Natronlauge ist indigblau gefärbt.

Man kann das Nitro- und Amidoderivat der Skraup'schen Reaction unterwerfen und erhält dann das „Alizarinblau" des Alizarinbordeaux. Der Farbstoff löst sich mit blauer Farbe in Alkali, ebenso in conc. Schwefelsäure. Zum Färben und Drucken werden die mit Alkali- und besonders Ammoniumbisulfit entstehenden wasserlöslichen Verbindungen verwendet. Das Product ist anscheinend identisch mit dem „Alizarinindigblau" des D. P. 47252 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.[1])

Wenn die Schwefelsäureäther der Oxydationsproducte des Alizarins etc. mit Ammoniak statt mit Natron behandelt werden, so entstehen nach Zus. D. P. 61919 neue, von den Bordeauxs verschiedene stickstoffhaltige Farbstoffe von mehr blauem Ton. Durch längeres Kochen mit Natronlauge gehen die Farbstoffe unter Ammoniakentwickelung in Alizarinbordeaux, bezw. die Analogen über.

Unterwirft man Alizarin-Bordeaux nach D. P. 62018 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer in schwefelsaurer Lösung der Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie Braunstein oder Arsensäure, d. h. wendet man auf das Alizarin-Bordeaux diejenige Reaction an, welche zur Darstellung von Purpurin aus Alizarin dient, so erhält man einen neuen Farbstoff, der aber kein „Purpurinbordeaux" ist, sondern durchaus verschieden ist von dem Product, welches nach dem Verfahren des D. P. 60855 durch Einwirkung von hochprocentiger rauchender Schwefelsäure auf Purpurin entsteht.

Der als „Alizarincyanin" bezeichnete Körper, anscheinend ein weiter hydroxylirtes Alizarin-Bordeaux, bildet einen sehr feinen rotbraunen Niederschlag. In Eisessig löst er sich mit prachtvoll gelbroter Farbe und moosgrüner Fluorescenz und krystallisirt daraus in langen, dunklen Nadeln mit grünem Reflex, welche Essigsäure enthalten und beim Liegen an der Luft ihren Glanz verlieren. Die Lösung in Alkohol ist etwas blauer und

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 11, 525.

fluorescirt ebenfalls; der Farbstoff krystallisirt daraus in schwarzbraunen, stark glänzenden flachen Nadeln. Die Lösung in Alkali ist blau mit violetem Stich; in conc. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit rein blauer Farbe und prachtvoll roter Fluorescenz. Auf Beizen erzeugt der Farbstoff Nuancen, die sich durch grosse Reinheit und Intensität auszeichnen und von denen mit Alizarin-Bordeaux hergestellten ganz verschieden sind. So erhält man z. B. auf Thonerdebeizen ein prachtvolles Violet, auf Chrombeizen ein grünstichiges Blau.

Bei dem Oxydationsprocess tritt ein Zwischenproduct auf, welches man isoliren kann, wenn man die Temperatur nicht über 30° steigen lässt und die Masse dann auf Eis giesst. Es ist ein wasserlöslicher dunkelvioleter Körper. Beim Kochen der Lösung für sich oder mit Säuren bildet sich Alizarincyanin. Mit Ammoniak liefert es ebenso wie das Zwischenproduct bei der Alizarinbordeaux-Darstellung ein neues wertvolles Product.

Aehnliche Producte wie das Alizarincyanin des D. P. 62018 entstehen auch aus Flavo- und Anthrapurpurin, wenn man deren „Bordeaux" (mit Schwefelsäure und Braunstein) oxydirt. Die Lösungen der Farbstoffe in Alkali sind blau. Die blauen Lösungen in conc. Schwefelsäure zeigen rote Fluorescenz. Wie bei der Darstellung des Alizarincyanins, so findet man auch bei der Oxydation des Flavo- und Anthrapurpurinbordeaux Zwischenproducte, wenn man die Temperatur des Reactionsgemisches 30° nicht übersteigen lässt. Giesst man dasselbe auf Eis, so scheiden sich die Zwischenproducte ab. Dieselben gehen durch Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren in die entsprechenden Cyanine über. (Zus. D. P 62504.)

Die Alizarinfarbstoffe der D. P. 62018 und 62504, von denen der aus Alizarin-Bordeaux gewonnene sich unter dem Namen „Alizarincyanin R" im Handel befindet, lassen sich nach Zus. D. P. 62505 leicht in Sulfosäuren überführen, wenn man sie mit rauchender Schwefelsäure oder deren Ersatzmitteln behandelt. Diese Cyaninsulfosäuren sind in Wasser leicht mit prächtig roter, in Natronlauge mit blauer Farbe löslich. Auf mit Thonerde vorgebeizter Wolle erzeugen sie ein sehr schönes Violet, auf chromirter Wolle ein ebenso schönes Blau. Ferner können die bei der Oxydation von Alizarinbordeaux, Flavopurpurin- und Anthrapurpurin-Bordeaux mit Braunstein und Schwefelsäure bei Temperaturen unter 40° entstehenden Zwischenproducte, die man durch Ausgiessen der Schmelzen auf Eis isolirt, als Farbstoffe benutzt werden, oder durch Ammoniak in neue Farbstoffe oder durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren in die entsprechenden Cyanine übergeführt werden.

Auch das Purpurinbordeaux des D. P. 60855 lässt sich durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure in ein „Cyanin" verwandeln, und zwar ist dasselbe identisch mit dem vom Alizarin selbst abstammenden Alizarin-Cyanin. (Zus. D. P. 62506.)

Wie die Schwefelsäureäther des Alizarin-Bordeaux und seiner Analogen beim Behandeln mit Ammoniak in neue stickstoffhaltige Farbstoffe über-

gehen, so entstehen auch aus den Zwischenproducten, welche bei der Oxydation des Alizarin-Bordeaux, Flavo- oder Anthrapurpurin-Bordeaux in schwefelsaurer Lösung mittelst Braunsteins auftreten, durch Einwirkung von Ammoniak Farbstoffe, welche gebeizte Wolle in blaueren bezw. grüneren Tönen anfärben als die Ausgangsproducte oder die entsprechenden Cyanine. Das aus Alizarin-Bordeaux erhaltene Zwischenproduct wird in 20proc. Ammoniakwasser gelöst und der Farbstoff durch Säure ausgefällt. Dies „Alizarincyanin G" bildet einen violetschwarzen Niederschlag, der sich in Ammoniak mit blauer, in Alkohol mit blauvioleter Farbe löst und mit Thonerde und dgl. blaue Lacke giebt. (D. P. 62019 der Farbenfabriken vorm. F. Bayer.)

Nach dem Zus. D. P. 62531 giebt auch Rufigallussäure bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure von 70 bis 80 Proc. Anhydridgehalt bei niedriger Temperatur einen neuen Farbstoff. (Klobukowski giebt in Ber. **9**, 1256 an, Schwefelsäureanhydrid wirke auf Rufigallussäure nicht ein). Der sehr kräftige Farbstoff giebt auf chromirter Wolle bordeauxbraune Töne, während Rufigallussäure selbst nur schwach färbt.

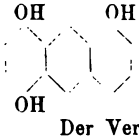
Die Ueberführung der Zwischenproducte (s. D. P. 60855) in Polyoxyanthrachinone kann nicht allein durch Behandlung mit Natronlauge und darauf folgendes Kochen mit Säuren, sondern auch einfach durch Erhitzen mit Säuren erfolgen; z. B. mit Schwefelsäure von 60° B. auf 170°.

Der Entdecker dieser schönen Körper, Rob. E. Schmidt, hat nähere Mitteilungen über dieselben im Journ. prakt. Ch. **43**, 232, 237 gemacht. Ueber die oxydirende Einwirkung der Schwefelsäure auf das Alizarinbordeaux sagt der Verf., dass der entstehende, schön krystallisirende Körper durch die intensive rote Fluorescenz seiner schwefelsauren Lösung und das Absorptionsspectrum derselben an Alizarincyanin erinnere, aber keineswegs damit identisch sei. Die Oxydation mittelst Schwefelsäure kann entweder in der Kälte (25° bis 50°), durch mehrwöchentliche Einwirkung eines Ueberschusses hochprocentigen Oleums stattfinden, wobei sich gleichzeitig auch der Schwefelsäureester des neuen Farbstoffes bildet, oder man kann die Oxydation durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Tl. Alizarinbordeaux mit z. B. 20 Tln. Schwefelsäure von 66° Bé. auf 200° bewirken. Im ersteren Falle kann man natürlich die Darstellung des Bordeaux und seiner weiteren Oxydation in eine Operation vereinigen; im andern Falle kann das Alizarinbordeaux durch seine Sulfosäure ersetzt werden, wobei der Oxydation eine Abspaltung der Sulfogruppe vorangeht. Aehnliche Producte erhält man aus Flavo- und Anthrapurpurinbordeaux, während das Purpurinbordeaux durch länger andauernde Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid verhältnismässig schnell in das nämliche, aus Alizarinbordeaux entstehende Product übergeht. Man kann auch durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid direct das Anthrachinon selbst in einen Farbstoff überzuführen, welcher sich als identisch mit dem, wie oben durch Schwefelsäureoxydation aus Alizarinbordeaux erhaltenen Producte erwiesen hat. Die Darstellung desselben geschieht ganz ähnlich wie die des Alizarinbordeaux aus Alizarin, nur ist es wesentlich, das Anhy-

drid in möglichst conc. Form, am besten im ganz reinen Zustande, und auch hier in grossem Ueberschusse anzuwenden. Selbstverständlich bildet sich gleichzeitig der Schwefelsäureäther des Farbstoffes, und es wird die Schmelze ebenso wie eine Alizarinbordeauxschmelze aufgearbeitet.

Ferner lassen sich auch Dibrom- und Dichloranthracen durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid in Farbstoffe überführen, von denen aber der aus Dibromanthracen erhaltene verschieden ist von demjenigen aus Anthrachinon.

L. Gattermann (Journ. prakt. Ch. **43**, 247) hat gefunden, dass das Tetraoxyanthrachinon (Alizarinbordeaux) identisch ist mit dem Chinalizarin, welches Liebermann aus der Hemipinsäure dargestellt hat. Das Alizarinbordeaux $C^{14}H^4O^2(OH)^4$ hat demnach die Constitution:

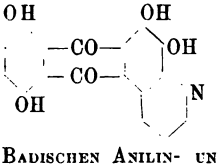


Das sogen. Zwischenproduct des Bordeaux ist dessen saurer Schwefelsäureäther $C^{14}H^4O^2(OH)^2<^{O}_{O}>SO^2$.

Der Verf. hat ferner das Chinizarin in das entsprechende Bordeaux umgewandelt, welches mit dem aus Alizarin gewonnenen identisch ist.

Das Oxydationsproduct des Alizarinbordeaux, das Alizarincyanin R, ist Pentaoxyanthrachinon $C^{14}H^3O^2(OH)^5$. Der bei Einwirkung gewöhnlicher Schwefelsäure auf Bordeaux bei 200°, sowie von Schwefelsäureanhydrid auf Anthrachinon bei 30° entstehende dunkelgrüne Körper ist Hexaoxyanthrachinon. Aus Purpurin und rauchender Schwefelsäure erhält man ein neues Tetraoxyanthrachinon.

R. E. Schmidt u. Gattermann haben festgestellt, dass das oben erwähnte Alizarinblau des Alizarinbordeaux ein Dioxyalizarinblau ist. Dasselbe krystallisirt aus Nitrobenzol in blauen Nadeln, die in ihrem Aeussern, auch durch ihren Kupferglanz, an Indigo erinnern, und deren Dampf wie Joddampf aussieht. Es hat die Constitution:



Beim Versuch, diesen Körper aus dem Alizarinblau in der Weise darzustellen, wie das Alizarinbordeaux aus dem Alizarin entsteht, wurde ein Trioxyalizarinblau erhalten. Zum Vergleich mit den Körpern der D. P. 46654 u. 47252[1]) der Badischen Anilin- und Sodafabrik wurde diese untersucht. Das mittelst seiner Natriumbisulfit-Verbindung rein dargestellte Alizarinblaugrün erwies sich als Monooxyalizarinblaumonosulfosäure, die beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 160° übergeht in Monooxyalizarinblau, welches kupferglänzende Blättchen bildet. Alizaringrün, durch die Ammoniumbisulfitverbindung gereinigt, ist eine Monooxyalizarinblaumonosulfosäure, aber isomer mit Alizarinblaugrün. Das aus letzterem durch Erhitzen mit Schwefelsäure entstehende Alizarinindigblau ist ein Trioxyalizarinblau, isomer mit dem oben erwähnten Körper (Journ. prakt. Ch. **44**, 103).

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **11**, 523.

Nach D. P. 59190 der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning wird Alizarinblau von wasserfreier Salpeter-Schwefelsäure leicht nitrirt. Das Nitroalizarinblau bildet ein dunkelgrünlichblaues Pulver, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Aus Naphta lässt es sich umkrystallisiren und bildet alsdann feine Schuppen. Beim vorsichtigen Erhitzen schmilzt es und sublimirt unter Zersetzung. In Ammoniak löst es sich mit grüner Farbe (Alizarinblau giebt mit Ammoniak eine rein blaue Färbung). Auch die Salze des Nitroalizarinblaus, wie das Kalk-, Thonerde-, Chrom- und Eisensalz sind grün. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt eine Auslöschung des Spectrums in Grün, lässt aber das Gelbrot, in welchem das Alizarinblau gerade die charakteristischen Absorptionsstreifen zeigt, ungehindert durch. Mit Säuren bildet das Nitroalizarinblau Salze, die schon durch kaltes Wasser zerlegt werden. Das Sulfat ist hochrot.

Reductionsmittel führen das Nitroalizarinblau in Amidoalizarinblau über. Dieses ist dunkelrotblau und wie die Nitroverbindung schwer löslich. In Ammoniak löst es sich mit reinblauer Farbe; es bildet blaue schwer lösliche Salze. Die Salze mit Säuren werden wie die des Nitrokörpers von Wasser zersetzt. Das Amidoalizarinblau ist ein äusserst ausgiebiger Farbstoff, der rotviolete Färbungen liefert; das Nitroalizarinblau giebt blaugrüne Nüancen.

Orth in Darmstadt hat gefunden, dass sich β-Nitroalizarin ohne Zusatz von Alkoholen mit concentrirter Schwefelsäure zu β-Amidoalizarin reducirt, ferner, dass sich reines Amidoalizarin, hergestellt durch Einleiten von H^2S in eine kalte ammoniakalische Lösung von β-Nitroalizarin, sowol mit Akroleïn als auch mit Acetaldehyd mittelst Condensationsmitteln zu blauen Farbstoffen condensiren lässt. Demnach scheint nicht die von Gräbe für das Alizarinblau aufgestellte Formel, nach welcher dasselbe als das Chinolin des Anthrachinons aufzufassen ist, sondern die Auerbach'sche Formel die richtigere zu sein. Es entsteht also das Blau aus β-Amidoalizarin und Acetaldehyd gemäs der Gleichung:

$$C^6H^4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C^6H(OH)^2NH^2 + CH^3\cdot CHO = C^6H^4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C^6H(OH)^2N = CH\cdot CH^3 + H^2O.$$

Zur Darstellung des blauen Farbstoffes erhitzt man 1 Tl. β-Amidoalizarin mit 5 Tln. Alkohol, 2 Tln. Wasser und 0·5 Tln. Acetaldehyd auf 70° und setzt allmälig 4 Tle. conc. Schwefelsäure zu. Man trägt dann noch 5·2 Tle. Aldehyd zu, erhitzt auf 100° und giebt nach und nach noch 2 Tle. conc. Schwefelsäure zu. Auf Zusatz von Wasser geht dann der Farbstoff als Sulfat in Lösung. Auf Zusatz von viel Wasser scheidet derselbe sich in braunen Flocken ab. Beim Erhitzen mit Natronlauge geht noch vorhandenes β-Amidoalizarin in Lösung. Aehnlich ist die Darstellung des Farbstoffes mit Akroleïn, welcher mit dem schon bekannten Alizarinblau aus β-Nitroalizarin, Glycerin und Schwefelsäure identisch ist (D. P. 62703).

In Bezug auf die Indigosynthese sind einige Neuerungen zu er-

erwähnen. Indessen haben die mangelhaften Ausbeuten der bisher angegebenen Verfahren einen nennenswerten technischen Erfolg bis jetzt verhindert.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik stellt Homologe und Substitutionsproducte des Indigo her, indem die homologen oder substituirten Phenylglycocolle der im D. P. 54626[1]) beschriebenen Umwandlung unterzogen werden. Dieselben entstehen im allgemeinen durch Erhitzen von 1 Mol. Monochloressigsäure mit 2 Mol. eines aromatischen, primären oder secundären Amins. Als besonders geeignet haben sich die Glycine des o-Toluidins und des Monoäthylanilins erwiesen. Das erstere ist bereits von Staats beschrieben (Ber. 13, 137), das letztere stellt ein dickes, gelbliches in Wasser lösliches Oel dar. Die daraus dargestellten Indigofarbstoffe gleichen im allgemeinen dem gewöhnlichen Indigo; in Alkohol sind dieselben wenig löslich, leicht in heissem Anilin. Beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (oder den bekannten Ersatzmitteln derselben) entstehen wasserlösliche Producte, welche direct zum Färben verwendet werden können. (Zus. D. P. 58276.)

Methylindigo hat auch Eckenroth (Ber. 1891, 693) nach der von Flimm oder Heumann angegebenen Methode durch Zusammenschmelzen von p-Tolylglycocoll mit 2 Tln. Kali dargestellt. Es entsteht eine gelbe Schmelze, welche sich leicht in Wasser löst und bei Luftzutritt den Farbstoff bildet.

Ersetzt man das Phenylglycocoll durch das homologe m-Xylylglycocoll, so erhält man durch Verschmelzen mit Alkali zunächst eine Leukoverbindung, deren alkalische Lösung an der Luft einen neuen Indigofarbstoff abscheidet. Das aus m-Xylidin und Monochloressigsäure dargestellte Xylylglycocoll schmilzt bei 134°. Der homologe Indigo ist dem gewöhnlichen ähnlich, aber leichter löslich; z. B. in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Anilin. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt derselbe in langen feinen Nadeln, während gewöhnlicher Indigo sich daraus in kleinen Täfelchen oder derberen Prismen abscheidet (2. Zus. D. P. 61711).

Nach dem 3. Zus. D. P. 61712 wird auch Aethyl-o-tolylglycocoll $CH^3 \cdot C^6H^4N{<}\begin{matrix}C^2H^5\\CH^2{-}COOH\end{matrix}$ zur Indigosynthese benutzt. Dieser Körper kann durch Aethyliren von o-Tolylglycocoll oder durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Monoäthyl-o-toluidin dargestellt werden. Derselbe wird zunächst als dickes Oel erhalten, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Aus Benzol unkrystallisirt, schmilzt er bei 63 bis 64°. Der daraus erhaltene Farbstoff stellt ein dunkelblaues, in Alkohol unlösliches Pulver dar, das sich zu einer Küpe reduciren und durch Sulfuriren mit conc. Schwefelsäure in wasserlösliche Form überführen lässt. Die Küpenfärbungen auf Baumwolle zeigen etwas grünere, die Färbungen der Sulfosäure auf Wolle etwas rötere Nüance als die entsprechenden, aus gewöhnlichem Indigo erzeugten Färbungen.

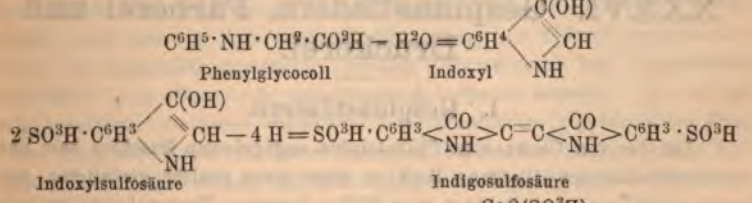
Nach dem 4. Zus. D. P. 63309 wird Aethyl-p-tolylglycocoll benutzt. Mit p-Tolylglycocoll ist die Indigosynthese nicht gelungen (vergl.

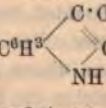
[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 518.

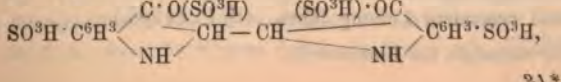
Ber. **24**, S. 1346). Das Aethyl-p-Tolylglycocoll wird durch Aethyliren von p-Tolylglycocoll oder durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Aethyl-p-Toluidin dargestellt. Es bildet ein dickes gelbliches Oel. Je nach der Temperatur bei der Schmelze erhält man verschiedene Indigos. Erhitzt man rasch auf 350° und hält diese Temperatur nur 2 bis 3 Minuten lang, so entsteht ein grünliches Indigblau, welches schon in kaltem Anilin und in Alkohol ziemlich löslich ist. Wird dagegen 5 bis 10 Min. lang auf 300 bis 310° erhitzt, so ist das Product in kaltem Alkohol kaum mehr löslich und in der Nuance von gewöhnlichem Indigo kaum zu unterscheiden.

Das Verfahren zur Umwandlung des Phenylglycocolls und der übrigen oben angegebenen Glycocolle in Leukokörper des Indigblaus kann in der Weise verbessert werden, dass man der Alkalischmelze gebrannten Kalk zusetzt. Die Menge dieses Zusatzes ist so zu bemessen, dass die erhitzte Masse noch gut durchgerührt werden kann, und beträgt zweckmässig etwa $^1/_4$ bis $^1/_3$ des angewendeten Alkali. Man erzielt auf diese Weise einen glatteren Verlauf der Reactiou und eine Erhöhung der Ausbeute an Farbstoff. (5. Zus. D. P. 63310.)

Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld stellen künstlichen Indigocarmin dar. (D. P. 63218). Wenn man das mit einem passenden Verdünnungsmittel, wie Sand etc., fein verriebene Phenylglycocoll in rauchende Schwefelsäure von 70 Proc. Anhydridgehalt, welche die Eigenschaft besitzt, weit unter 0° abgekühlt, noch einige Zeit flüssig zu bleiben, bei −5° einträgt, so entsteht leicht die Sulfosäure des Indoxyls oder desse n Schwefelsäureäther, woraus durch Oxydation die Indigosulfosäure entsteht. Bei Anwendung von Schwefelsäure von 80 Proc. Anhydridgehalt kann die Temperatur bis auf 30° steigen. Das Glycocoll geht sofort mit gelber Farbe in Lösung, die alsbald den intensiv blauvioleten Ton der Indigolösung annimmt, wenn man zur Entfernung des überschüssigen Schwefelsäureanhydrids mit Schwefelsäure von 66° B. verdünnt. Dabei entwickelt sich schweflige Säure. Die Schwefelsäure wirkt also hier, ähnlich wie es neuerdings in anderen Fällen bemerkt worden ist, als Oxydationsmittel.



Vielleicht entsteht aber erst $SO^3H \cdot C^6H^3$  , Indoxylsulfosäureschwefelsäureäther, und daraus



Indigweisssulfosäure-Schwefelsäureäther, welcher alsdann durch Zugabe von gewöhnlicher conc. Schwefelsäure zersetzt und oxydirt wird. Vgl. auch Heymann in Ber. **24**, 1476, 3068.

Statistik.

Production an Farbenerden im Deutschen Reich	als Hauptproduct	als Nebenproduct	Menge Tonnen zu 1000 kg	Wert ℳ
	in Werken			
Im Jahre 1890	2	2	2 112·410	226 613
Im Jahre 1889	2	3	1 620·688	209 439

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1891 die		im Jahre 1890 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Teer aller Art			357 654	94 157
„ Asphalt, festem und flüssigem; Harz- und Holzcement	231 315	179 986	270 600	164 288
„ Anilinöl (Anilin), Anilinsalzen u. anderw. nicht gen. Steinkohlenteerstoffen	3 399	44 031	[1]) 4 180	[1]) 38 131
„ Anilin- u. anderen Teerfarbstoffen, anderw. nicht genannt	6 881	86 818	6 211	72 809
„ Bleiweiss	7 155	117 538	11 358	123 900
„ Zinkweiss u. Zinkgrau auch Zinksulfidweiss (Lithopon)	32 922	104 000	31 257	88 826
„ Farbhölzern (Blauholz)	471 914	97 449	528 804	107 410
„ dto. (Gelbholz)	42 931	14 574	65 190	20 944
„ dto. (Rotholz)	30 323	12 056	69 263	13 817
„ Indigo	12 658	5 556	20 078	7 325
„ Farbholzextracten; auch Berberitzen- und Quercitronextract .	47 448	15 601	46 855	15 808

XXXVI. Gespinnstfasern, Färberei und Druckerei.

1. Gespinnstfasern.

Bei der von Cochran in Philadelphia angegebenen Maschine zum Entfasern von Baumwollsamen läuft in einer etwas conisch gestalteten, aufrechten, im Innern mit Drähten oder Stiften besetzten Trommel eine conische Stiften- oder Draht-Bürste. Das Material ist in der Trommel und in dem Kasten, in welchen es aus dieser gelangt, einem durch Gebläse erzeugten Luftstrom ausgesetzt, welcher die Faserteilchen von den Samenkörnern trennt und in eine besondere Leitung führt. (D. P. 61908.)

[1]) Mit Ausnahme von Benzaldehyd.

H. Thies in Barmen und Herzig in Mülhausen haben ein Verfahren zum Entfetten und Bleichen von Baumwolle, Leinen etc. angegeben. Auf den Faserstoffen wird zunächst Magnesia niedergeschlagen, indem man das Gewebe, welches in warmer Alkalilösung gelagert hat, auf der Waschmaschine wäscht und dem in dieselbe einfliessenden Wasser auf 1000 l 50 g Chlormagnesiumlösung von 25 Proc. hinzusetzt. Der Niederschlag soll der Faser bei der nachfolgenden Behandlung Schutz gegen die Wirkung der siedenden concentrirten Aetzalkalilauge, besonders gegen sog. Mercerisation oder Zusammenschrumpfung gewähren. Unter dem Bäuchkessel ist ein kleiner Behälter angebracht, in welchem die von dem Gewebe abtropfende heisse Lauge sich ansammelt, um von hier fortwährend abgesaugt und, durch einen Röhrenwärmer wieder stärker erhitzt, in den oberen Teil des Bäuchkessels zurückgeführt zu werden. Der beim erwähnten Abtropfen entstehende Dampf kann durch ein in den kleinen Behälter horizontal eingeführtes Siebrohr entweichen, wodurch gleichzeitig eine fortschreitende Concentration der Bäuchflüssigkeit angestrebt wird (D. P. 59674).

Blaye in Paris setzt bei der Behandlung von Chinagras, Hanf oder Flachs mit alkalischen Bädern Alaun zu, wodurch die Fasern dieser Pflanzen grössere Festigkeit erhalten sollen, indem der Alaun „coagulirend" auf die gallertartigen Stoffe und das Tannin wirkt. (D. P. 60433.)

Nach dem D. P. 56997 von Robertson und Black werden getrocknete oder auch grüne Nesselfasern auf einer mit Walzen und Haspeln versehenen Maschine derart auf Spulen aufgewickelt, dass die einzelnen Lagen der Risten zwischen zwei grossmaschige Drahtnetzgeflechte eingeschlossen und dabei gleichzeitig ein wenig in Spannung versetzt werden. Diese Ristenspulen gelangen in den Kocher, in welchem die Behandlung mit alkalischen Lösungen stattfindet, auf senkrechte sich drehende Wellen, welche sämtlich durch Zahnräder in einander eingreifen, und werden hier leicht und gleichmässig von der Lauge durchdrungen, ohne sich zu verwirren.

Ein von Léo Vignon in Lyon und Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a. M. im D. P. 57846 angegebenes Verfahren, der vegetabilischen Faser wollähnliche Eigenschaften zu verleihen, dieselbe zu „animalisiren", besteht darin, dass man die Faserstoffe der Einwirkung von Chlorcalciumammoniak (d. h. mit Ammoniak gesättigtem porösen Chlorcalcium) bei Temperaturen über 60° C. in offenen oder geschlossenen Gefässen aussetzt. Hierbei soll eine „amidirte" Cellulose entstehen. So behandelte vegetabilische Faser kann dann wie Wolle mit sauer färbenden Farbstoffen (Indigcarmin, Azofarbstoffen u. dgl.) in angesäuerten Bädern ohne Beize gefärbt werden.

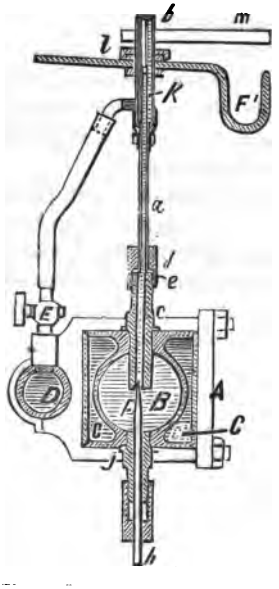
Nach A. Mitscherlich kann man in folgender Weise aus Holz spinnbare Fasern herstellen, wobei die incrustirende Substanz nicht auf chemischem, sondern rein mechanischem Wege beseitigt wird. Dünne Holzbrettchen oder Holzstückchen werden in trockenem oder in mit Flüssigkeit getränktem Zustande mit längsgeriffelten Walzen bearbeitet, welche paarweise in der Weise zusammen arbeiten, dass die Rippen der einen Walze den Zwischenräumen

der Rippen der anderen Walze gegenüberstehen, so dass die Längsfasern des Holzes wellenförmig gebogen oder geknickt werden. Die Walzen können auch durch ein mit parallelen Rippen versehenes Plattenpaar ersetzt werden. Das Holz wird zuerst in eine in der Querrichtung leicht teilbare und in der Längsrichtung schwer zerreissbare Masse und darauf allmälig in eine ganz faserige Masse verwandelt. Diese wird getrocknet und so lange den Biegungen ausgesetzt, bis sie vollständig in feine verspinnbare Fasern zerlegt ist (D. P. 60653.)

Um Fäden von künstlicher Seide herzustellen, lässt Lehner in Augsburg Mischungen von Lösungen natürlicher Seide und von Nitrocellulose in Holzgeist, Aether und Aetherschwefelsäure aus enger Oeffnung in eine Erstarrungsflüssigkeit: Terpentinöl, Petroleum, Benzol, Chloroform, austreten und zieht den sich bildenden Faden in der Flüssigkeit durch mehr oder weniger rasches Abziehen mehr oder minder fein aus. Die Erstarrungsflüssigkeit wird durch eine U-förmige Combination von Röhren mit Ueberlaufrohr auf sich stets gleichbleibender Höhe erhalten und der Faden durch eine rotirende Trommel aus der Flüssigkeit gezogen. Das Lösungsmittel wird aus der Erstarrungsflüssigkeit durch Destillation wiedergewonnen. (D. P. 58508.)

Aehnlich wird bekanntlich nach de Chardonnet (D. P. 38368)[1]) künstliche Seide durch Einspritzen einer Lösung von Nitrocellulose in Aether und Alkohol (Collodium) in eine Flüssigkeit, welche die Nitrocellulose zum Erstarren bringt, z. B. Wasser, hergestellt, worauf der Faden wie ein Cocon-

Fig. 179.



faden behandelt wird. Als Spinnorgan zum Einspritzen des Collodiums giebt Chardonnet im D. P. 56331 Capillarrohre *a* an, (Fig. 179), welche von einem mit Wasser gefüllten Rohre *k* umgeben sind. Diese Spinnorgane werden auf einem gemeinsamen Rohre *B* angeordnet, welches von zwei zur Circulation von heissem Wasser dienenden Canälen *C* umgeben ist. Die Weite des unteren Querschnittes jedes Spinnorgans wird durch eine conische Stange *f* geregelt, welche man mehr oder weniger tief in den unteren Teil des Organs einführt. Das Umhüllungsrohr *k* jedes Spinnorgans wird mit leichter Reibung von einer aus zwei gekrümmten Blattfedern *m* gebildeten Zange umfasst, und alle Zangen führen eine auf- und abgehende schwingende Bewegung von den Spinnorganen bis über die Spulen oder Haspel aus, so dass die eben entstandenen Fäden, welche über den Rand der Spinnorgane gelangen, sowie die Fäden, welche etwa zerreissen, an den Zangen festkleben und von

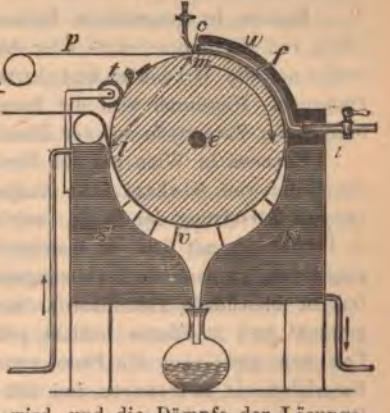
[1]) Techn.-chem. Jahrb. 9, 502.

denselben auf die Spulen gebracht werden, während die Zangen leer auf- und abgehen, so lange die Fäden beim Spinnen nicht zerreissen. Eine rotirende Bürste reinigt die Zangen am oberen Ende ihres Hubes. Die Maschine ist von einem Gehäuse umgeben, durch welches ein Strom warmer Luft zum Fortführen der Aether- und Alkoholdämpfe geleitet wird, welche sich aus den Collodiumfäden entwickeln. Um den Aether und Alkohol wiederzugewinnen, lässt man die mit den Dämpfen gesättigte Luft Condensationsgefässe durchströmen, von welchen das erste mit einer conc. Kaliumcarbonatlösung und das zweite und dritte mit conc. Schwefelsäure gefüllt ist. Ueber der Lösung von Kaliumcarbonat sammelt sich der grösste Teil des Alkohols und des Aethers als gesonderte Schicht an, während die Schwefelsäure den Rest absorbirt.

Nach Vignon und Sislay (C. r. **113**, 701) wird Seide gelb gefärbt (nitrirt), wenn sie kurze Zeit in 45° warme Salpetersäure von 1·133 Vol. Gew., welche etwas salpetrige Säure enthält, getaucht wird.

Im D. P. 55949 giebt F. Lehner ein Verfahren und Apparat zur Herstellung künstlicher Fäden an. Die Fäden werden aus einem Gemisch von Lösungen hergestellt, welche Copal oder Sandarach, Leinöl, Nitrocellulose und die Verbrennung hindernde anorganische Salze enthalten. Man löst Copal oder Sandarach in Aether und setzt der Lösung Leinöl zu, bereitet die Cellulose zur Nitrirung durch Quellenlassen in einer Lösung von Kupferoxydammoniak vor, nitrirt und löst die Nitrocellulose in Holzgeist; ferner löst man essigsaures Natron oder Ammoniaksalze in wasserhaltigem Alkohol, und vermischt schliesslich die drei Lösungen in dem Verhältnis, dass auf 1 kg Nitrocellulose 200 g Leinöl und 100 bis 200 g essigsaures Natron entfallen. Aus dem Gemisch der Lösungen stellt man in der Weise glänzende Fäden her, dass man es aus einer engen Oeffnung *c* auf einen schnell rotirenden Cylinder *m e* austreten lässt, welcher oben von einem durch ein Dampfrohr *f* erhitzten Mantel *w* und unten von einem Kühlgefäss *S* umgeben ist. Durch die von dem Dampfventil ausstralende Wärme werden die Lösungsmittel aus dem soeben ausgezogenen Faden rasch verdampft, so dass er fest wird, und die Dämpfe der Lösungsmittel werden infolge der Drehung des Cylindermantels in den Kühlraum getrieben und hier wieder verdichtet; durchbrochene Flächen *v* führen sie soviel als möglich den Kühlflächen zu. Der fertige Faden wird bei *l* ständig abgezogen. Eine rotirende Bürste *t* reinigt den Cylinder beim etwaigen Abreissen des Fadens. Man kann auch einen schon fertigen Faden *p* aus Baumwolle oder Wolle mit in den Apparat einlaufen lassen.

Fig. 180.



Ein von George in Puteaux angegebenes Entfettungs- und Waschverfahren für Wolle besteht in der gemeinsamen Anwendung von Kohlensäure, Fett lösenden Mitteln und Wasser. Die Kohlensäure kann mit oder ohne Druck, vorher oder gleichzeitig mit jenen Mitteln verwendet werden. (D. P. 58232.)

Bei einem von Bellerstein im D. P. 57041 angegebenen Carbonisirapparate mündet die Retorte, in welcher das Salzsäuregas entwickelt wird, nicht direct in die Carbonisirtrommel, sondern es ist zwischen der Retorte und der Trommel ein Ueberhitzungsgefäss eingeschaltet, durch welches mitgerissene Flüssigkeitströpfchen verdampft werden und das Säuregas auf einen höheren Temperaturgrad als bei den bisherigen Carbonisirapparaten erhitzt wird. In dem Ueberhitzer sind wie bei einfachen Dampfentwässerungsvorrichtungen senkrechte Zwischenräume angebracht, welche Säuretropfen zurückhalten und das Salzsäuregas nur langsam hindurchlassen. Die von der Feuerung der Retorte kommenden Heizgase werden um den Ueberhitzer herum und dann durch einen Canal in den die Carbonisirtrommel umgebenden Raum geführt, so dass hierdurch auch diese noch geheizt wird.

Beyer behandelt Rohseidenabfälle oder Bouretteseide zur Entfernung des unangenehmen Seidenbastgeruchs 20 Tage lang abwechselnd mit warmen Seifenbädern, dämpft dieselben nach Bestreuen mit einer dünnen Schicht Kochsalz (?) und setzt sie der Rasenbleiche aus.

2. Bleichen und Appretur.

Mahieu in Armentières behandelt Garn, Gewebe etc. mit einem Gemisch von Natriumcarbonat- oder Aetznatronlauge und Benzin (Benzol, Toluol), um die färbenden und harzartigen Bestandteile der Faserstoffe zu entfernen. Hierdurch wird die Dauer der Laugenbehandlung vor dem Ausbreiten der Faserstoffe auf der Bleiche abgekürzt. (D. P. 61668.)

Kellner in Wien hat ein Verfahren zum Bleichen von Faserstoffen mit Hülfe von Elektricität ausgearbeitet. (D. P. 51619.) Die elektrolytische Zersetzung der Stoffe, welche das Bleichmittel liefern sollen, wird in Berührung mit dem zu bleichenden Faserstoff oder Gewebe selbst vorgenommen, so dass die Zersetzungsproducte im Entstehungszustande wirken. Das zu bleichende Fasermaterial wird mit dem zu elektrolysirenden Salz getränkt und in dünner Schicht zwischen den Elektroden hindurchgeführt. Letzteren giebt man die Form rotirender Walzen, welche gleichzeitig die Materialschicht fortbewegen und den Strom durch dieselbe leiten. Von den Walzen kann man mehrere Paare hinter einander in der Weise anordnen, dass die Anode abwechselnd oben oder unten liegt und so das freiwerdende Bleichmittel abwechselnd zuerst mit der oberen oder unteren Materialschicht in Berührung tritt. In manchen Fällen führt man gleichzeitig mit dem zu bleichenden Material eine Filzschicht zwischen den Elektroden hindurch oder zwei Materialschichten, so dass die eine Schicht mit den Anion, die andere mit dem Kathion getränkt wird. Um das Entweichen derjenigen Menge

Chlor, welche nicht durch den Bleichprocess gebunden wird, zu verhindern, kann man dem Elektrolyten chlorbindende Stoffe Soda, Ammoniak, Kalk, Magnesia oder dergl. zusetzen. (Vgl. Cap. Papier.)

Stepanow in St. Petersburg erzeugt nach D. P. 61708 die zum Bleichen von Geweben oder Papierzeug dienende Flüssigkeit durch Elektrolyse einer mit Kalk versetzten Kochsalzlösung. Die chemische Zersetzung verläuft folgendermaassen:

$$2\,Ca(OH)^2 + 4\,NaCl + 2\,H^2O = CaCl^2 + Ca(OCl)^2 + 4\,NaOH + 4\,H.$$

Die Hälfte des entstandenen Aetznatrons setzt sich alsbald mit dem Chlorcalcium zu Natriumchlorid und Kalkhydrat um.

Fig. 181.

Der Apparat (Fig. 181) besteht aus einer grossen Zahl von schräg übereinander angeordneten Bleikästen, welche selbst als negative Elektroden dienen, während die positiven Elektroden von Platinblechen gebildet werden, deren Aufhängung und Verbindung durch Kupferstangen und Quecksilbernäpfchen bewirkt wird. Die Salzlösung durchfliesst nacheinander die Reihe von Kästen, indem sie jedesmal beim Uebertritt aus einem Kasten in den nächstfolgenden durch ein verticales Rohr sich auf den Boden des Kastens ergiesst und von hier zur Oberfläche emporsteigt. Der elektrische Strom wird mit Hülfe einer Dynamomaschine erzeugt und von der Platin-Elektrode des untersten Behälters aus durch sämtliche Kästen, durch die Flüssigkeit und die Leitungsdrähte bis zum höchsten Bleikasten geleitet, wo er austritt.

Bei dem von Fischer in Göppersdorf angegebenen Kessel für Schleudermaschinen zum Bleichen und Färben sind die einzelnen Lagen der lose untergebrachten Kötzer durch Zwischenwände getrennt, während eine Deckplatte den Kessel oben abschliesst. (D. P. 56314.)

Das D. P. 56463 von Graemiger und Gen. in Manchester bezieht sich auf die Abscheidung der Luft aus der vom Garn abgesaugten Flüssigkeit und auf die selbstthätige Zuführung der letzteren zu dem Garn.

Bei dem von G. Hahlo in Manchester angegebenen Apparat zum Waschen, Bleichen, Färben von Textilstoffen ist der Behandlungsraum mit einem unterhalb desselben gelegenen Flüssigkeitsbehälter und zwei Saugekammern derart durch Ventile und Leitungen verbunden, dass durch die in der Behandlungskammer befindlichen Stoffe hindurch nach Bedarf entweder Luft, Dampf bezw. Gas in die eine Saugekammer oder Flüssigkeit aus dem Behälter in die andere Saugekammer eingesaugt wird. Die in letztere gelangte Flüssigkeit kann selbstthätig in den Behälter zurückfliessen sobald die Saugwirkung in dieser Kammer aufhört. (D. P. 60100.)

Franken in Crefeld. Gasfeuerwagen für Appreturmaschinen (D. P. 60292).

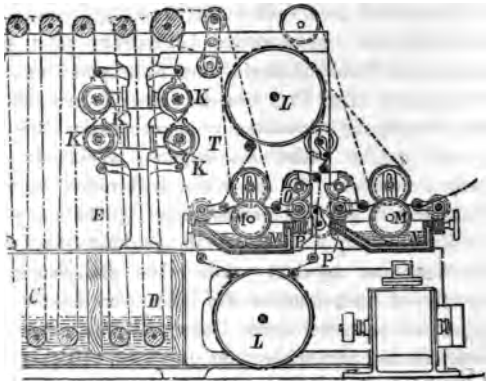
Eine elektrische Sengvorrichtung für Textilstoffe hat Lettré in Elberfeld erfunden. Die Erhitzung der Sengwalzen erfolgt durch einen im

Innern derselben als Wärmesammler und Ausstraler dienenden, isolirt liegenden, nicht brennbaren schlechten Wärmeleiter indem derselbe von einer Drahtspirale umgeben ist, welche durch einen hindurchgeleiteten elektrischen Strom zum Glühen gebracht wird. (D. P. 57506.)

Rumsch & Hammer in Forst i. L. Muldenpresse. (D. P. 56188.)

Eine von John Miller in Bradford construirte Maschine zum Wasserdichtmachen von Geweben besteht aus einer Anzahl Gefässen *C* und *D*, in welchen wässerige Lösungen geeigneter Stoffe sich befinden, geriffelten und durchlöcherten, mit Stangen verbundenen Streckern *KK*, erwärmten Cylindern *L* und einer oder mehreren Walzen *M*, welche in erwärmte, mit in Wasser unlöslichen Substanzen gefüllte Tröge *N* tauchen, durch und über welche das Gewebe geführt wird, um mit einmaliger Behandlung wasserdicht zu werden. (D. P. 61251.)

Fig. 182.



Um den sogen. Speckglanz von Kammgarnstoffen u. dergl. zu entfernen, bewirken Pohlenz und Borchardt das dazu erforderliche Rauhen des Stoffes durch Streifen aus Schmirgelpapier, welche auf einer Trommel derart aufgespannt sind, dass bei einer Drehung derselben die freien Enden dieser Streifen auf den Stoff aufschlagen. (D. P. 62092.)

Nach D. P. 61240 von Mommer & Co. in Barmen sind die mit Flüssigkeit zu behandelnden Spulen in Rahmen eingesetzt, welche wiederum lose in einem mit einer Flüssigkeitspumpe in Verbindung stehenden Gehäuse untergebracht sind. Die bald von der einen, bald von der anderen Seite in das letztere einströmende Flotte presst die Rahmen zusammen, diese werden beim Wechsel der Flottenbewegung vom Druck wieder entlastet, und die Spulen werden zu freier Ausdehnung befähigt.

Starke in Gera, Schlichtekocher. Der die Schlichte aufnehmende trichterförmige Kessel ist mit einer Dampfleitung unter Einschaltung eines Dampfstralapparates derart in Verbindung gebracht, dass der Inhalt des Kessels nach Belieben gekocht, behufs Mischung in Umlauf gesetzt oder aus dem Kessel ausgetrieben werden kann. (D. P. 61100).

Repenning in Aachen, Breitwaschmaschine (D. P. 57479). Fr. Gebauer in Charlottenburg. Hydraulische Walzenmangel. (D. P. 57078.)

Der Process des Fixirens an Webwaaren und Gespinnsten wird nach D. P. 60602 von Schulze in Crimmitschau dadurch vorteilhaft beeinflusst,

dass in den Dämpfraum ein Luftstrom eingeführt wird, welcher eine schnelle Verdunstung der rückständigen Wasserteilchen und ein gleichzeitiges Trocknen der gedämpften Gegenstände bewirkt.

Die Rauhmaschine von Grosselin in Sedan ermöglicht das gleichzeitige Rauhen nach zwei entgegensetzten Richtungen mit einer und derselben Rauhtrommel dadurch, dass von den in dieser Trommel drehbar gelagerten, sich sämtlich um ihre eigene Achse in derselben Richtung, aber umgekehrt wie die Trommel drehenden Rauhwalzen einige, deren Kratzenspitzen in der Bewegungsrichtung der Trommel liegen, eine Verzögerung, die übrigen, deren Kratzenspitzen in der entgegengesetzten Richtung liegen, eine Beschleunigung der Geschwindigkeit erfahren, mit welcher sie sich um ihre eigene Achse drehen. (D. P. 55784.)

Boles u. Genossen in Syracuse, New-York, Glättmaschine (D. P. 57694). Keats in Stoke-upon-Trent, Maschine zum Aufwickeln von Fäden auf Garnhalter mit sternförmigen Armen. (D. P. 60302.) Quaedvlieg in Leipzig, Walkfass. (D. P. 60602.)

Nach A. u. P. Buisine bewirkt weder Ozon, noch der Sauerstoff der Luft für sich das Bleichen der Faserstoffe an der Luft, sondern es ist dazu die Gegenwart des Lichts, am besten directen Sonnenlichtes, erforderlich. Selbst bei Ausschluss von Sauerstoff, allerdings viel langsamer, im luftleeren Raum oder in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder Stickstoff vermag das Sonnenlicht bleichend zu wirken (C. r. **112**, 738).

Prud'homme (C. r. **112**, 1374) empfiehlt, beim Bleichen der Baumwolle mit Wasserstoffsuperoxyd Magnesia zuzusetzen. Es bildet sich dann die Verbindung $3\,Mg(OH)^2 + MgO(OH)^2$, welche ihren activen Sauerstoff erst bei 300° verliert. Wasserstoffsuperoxyd wirkt nicht nur auf die leicht oxydabeln Stoffe, sondern selbst auf Cellulose, welche leicht in Oxycellulose übergeht. Fette werden durch H^2O^2 in sehr schwach saurer Lösung beim Kochen unter Bildung von Kohlensäure und Fettsäuren zersetzt. Wenn bei der gleichzeitigen Anwendung von Magnesia fettsaure Salze derselben auf der Faser geblieben sind, so wird letztere erst mit schwacher Säure, dann mit Alkali behandelt. Die Gegenwart von Metalloxyden erhöht die Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf die Cellulose. Die mit Metallbeizen bedeckten Stellen eines Gewebes werden durch Wasserstoffsuperoxyd und Magnesia stärker angegriffen als die nicht gebeizten.

Köchlin-Baumgartner empfiehlt zum Bleichen mit Wasserstoffsuperoxyd das Baumwollgewebe zunächst mit kalter Schwefelsäure von 2° B. zu tränken, dasselbe einen Tag in Haufen liegen zu lassen und es dann zu waschen und 6 Stunden lang in folgendem Bad (für 500 m Zeug) zu kochen: 1000 l Wasser, 10 kg Aetznatron (72 proc.), 30 kg Seife, 50 l Wasserstoffsuperoxyd (12 Vol.), 8 kg gebrannte Magnesia. Dann folgt Waschen, Säuern, Waschen, Trocknen.

Cross und Bronn haben in Chlorbleichflüssigkeiten, die bis zur Erschöpfung auf die zu bleichende Masse gewirkt, eingewirkt hatten, die

entstandenen Chloride bestimmt und darin ein Maass für eingetretene Bildung von Chlorsubstitutionsproducten gefunden. Chlorkalk soll am meisten Chlor für Substitutionen abgeben, 26 bis 29 Proc., Natriumhypochlorit 21 bis 27 Proc., Magnesiumhypochlorit 13 bis 16 Proc. Elektrolytisch aus Chlormagnesium bereitete Bleichflüssigkeit enthielt nach dem Bleichen bis zur Erschöpfung den gesamten Chlorgehalt als Chlorid, hatte also gar kein Chlor für Substitutionen abgegeben (Journ. soc. chem. Ind. 1891, 450).

Herison u. Lefort empfehlen als Bleichbad Chlorkalk mit der diesem äquivalenten Menge Natriumsulfat (Monit. teint. 1891, 309).

3. Färben, Drucken und Beizen.

Bei der von Decock in Roubaix angegebenen Maschine zum Färben von Garnsträhnen werden die letzteren nach ihrem Eintritt in die Flotte zunächst mittelst Knaggenketten schnell weiter bewegt und dabei geöffnet, um in diesem Zustand beim darauffolgenden langsameren Hindurchziehen die weitere Einwirkung der Flotte zu erleiden. Bei wollenen Strähnen werden Strähnträger verwendet, welche bei ihrer Bewegung durch die Luft auf Hindernisse treffen, so dass sie sich um ihre Achse drehen und dadurch ein Umziehen der Strähne herbeiführen (D. P. 61282).

Kahle in Cottbus hat eine Maschine zum Färben von Garn in Strähnen construirt, bei welcher die Beheizung jeder Kufenhälfte durch je ein Schlangenrohr bewirkt wird, welche Rohre von der Dampfeinlassseite nach der gemeinsamen Dampfabströmseite hin zwecks gleichmässiger Ausgabe der Wärme an Weite zu- und zugleich an Wandstärke abnehmen. Das Umziehen der Strähne wird durch ein um jedes der mechanisch angetriebenen Stöckerpaare geführtes Tuch ohne Ende vermittelt, um durch seitliches Mitnehmen bezw. Stützen der Strähne das Verfitzen von deren Schlingen zu verhüten (D. P. 58051).

Koblenzer in Augsburg bringt das Garn in Cobs oder Bobinen zwischen siebartig durchbrochene doppelte Böden in einen verschlossenen Kessel und drückt von oben mittelst Dampf die Farbflotte ein, welche sich über die Siebe fein verteilt, während von unten überhitzter Dampf oder heisse Luft zuströmt. Die Farbflotte wird dadurch zerstäubt und in feiner Verteilung auf die Garne gebracht, so dass sie gleichmässig eindringt, ohne dass sich die Fäden des Garns eng aufeinander legen. Die Färbeoperation lässt man mit der Einleitung von möglichst trocknem Dampf abwechseln, um die Garne aufzulockern. Die Zwischenräume der Doppelsiebböden können zur Aufnahme von Farbstoffen dienen (D. P. 55787).

Nürnberger in Leipzig wickelt das Garn auf hohle Garnträger in solcher Weise, dass zwischen den Fadenschichten durch kreuzweises Uebereinanderliegen der Fäden freie Räume gebildet werden, die, von der Flotte leicht durchströmt, eine allseitige Berührung des Einzelfadens mit der Flotte gestatten (D. P. 58593).

Lussiez in Roubaix bewirkt das gleichmässige Eindringen der Flüssig-

keit in die Textilstoffe dadurch, dass das Gespinnst auf einen Rahmenhaspel in schraubengangförmigen Windungen aufgewunden und durch Näherung der Spannstege des Haspels gelockert und durch Drehung des einen Spannstegs umgezogen wird (D. P. 59412).

Die Zeugdruckmaschine von Mc. Nicol und Bernheimer in New-York ermöglicht nach Belieben das einseitige Bedrucken zweier Stoffbahnen oder zweiseitige Bedrucken einer Stoffbahn, ohne dass diese ihre Laufrichtung verändert, dadurch, dass die für das Auftragen der einzelnen Farben vorgesehenen, hinter einander angeordneten Farbwerke in zwei sich nach entgegengesetzten Richtungen drehende Systeme geteilt sind, deren jedes mit einem besonderen Drucktuch versehen ist (D. P. 59427).

Die Walzendruckmaschine von Orbach in Königinhof ist zur Schonung sowie zum Ersatz der Mitläufer mit Anlaufstreifen versehen, die zur Aufnahme der überschüssigen Farbe an den freien Enden der Druckwalzen bestimmt sind, ein wenig unter die seitlichen Ränder des Zeuges geleitet und mit diesem zwischen Druck- und Presswalze hindurchgeführt werden. Zum Zwecke der genauen Einstellung der Streifen sind dieselben auf verschieb- und auswechselbaren Spulen aufgewickelt, welche mit gegen einander verstellbaren Randscheiben ausgestattet sind; ausserdem werden die Streifen durch Führungsplatten geleitet (D. P. 59243).

Marchetti und Crossley in London. Maschine zum Bedrucken von Kettengarnen (D. P. 57482).

Laesecke in Leipzig bewirkt das selbstthätige Mischen von Farben zur Erreichung des zum Masern gewünschten Farbentons und die beliebige Veränderung des Farbentons selbst dadurch, dass auf dem Umfang der die Maserirung hervorbringenden Druckwalze zwei Farbwalzen elastisch und unabhängig von einander einstellbar gelagert sind, also verschieden stark gegen die Druckwalze angepresst werden können und somit auch verschiedene Mengen Farbe abgeben (D. P. 56435).

Bei dem Dämpfapparat von Drogge in Peitz wird der benutzte Dampf durch einen Injector abgesaugt und mit dem frischen Dampf vermischt, durchströmt dann mit diesem den Apparat in einer mehrere Etagen bildenden Dampfleitung und wird so in derselben beständig getrocknet, bevor er wieder in den Apparat eintritt (D. P. 58921).

Nach Kalle u. Co. werden Metallbeizen auf Gewebefasern fixirt, indem die mit Salzen der betr. Metalle, z. B. mit Chromchlorid oder Aluminiumsulfat, getränkten Webstoffe durch eine wässrige Lösung von Alkalisalzen der Wolframsäure oder der Antimonsäure gezogen werden. Es bilden sich basische Wolframate bezw. Antimoniate. Das so präparirte Gewebe kann mit beizenziehenden oder substantiven Farbstoffen gefärbt werden (D. P. 58171). Plüsch z. B., dessen Flor aus Angorawolle und dessen Grund aus Baumwolle hergestellt ist, wird angefeuchtet in eine Lösung von 1 Tl. Aluminiumsulfat in 10 Tln. Wasser gelegt, nach etwa 12 Stunden durch ein Bad von 150 g wolframsaurem Natron auf 1 l Wasser gezogen

und gewaschen. Die Temperatur der Beizflotte sowie des Fixirbades wird auf 20 bis 35° gehalten; das so zugerichtete Gewebe kann direct mit Alizarin gefärbt werden. Baumwollstückwaare wird etwa in folgender Weise behandelt: Das Gewebe wird auf einer Klotzmaschine mit einer 20° B. starken Lösung von Chromchlorid beklotzt, in einer Hänge getrocknet, am Rollenständer durch eine Lösung von 150 g Natriumwolframat auf 1 l bei 35 bis 40° hindurchgezogen, gewaschen und gefärbt.

Dies Verfahren wird von G. Ulrich in Mitt. technol. Gew. Mus. 1892 empfohlen. Nach ihm liegt der Hauptvorteil desselben in der Anwendung für gemischtfaserige Garne und Gewebe. Halbwollgewebe, wie velourartige Stoffe sind auf diese Weise weitaus leichter echt zu färben, als es bisher der Fall war. Es erfolgt in der Weise, dass die Baumwolle vor dem Verweben erst mit Türkischrotöl präparirt wird, nachher wird mit Thonerde oder Chromsalz gebeizt, nach obigem Verfahren fixirt, gewaschen und ausgefärbt.

A. Scheurer empfiehlt als Chrombeize die durch Einleiten von schwefliger Säure in Kaliumbichromatlösung erhaltene Lösung von basischem Chromisulfat: $K^2Cr^2O^7 + 3\,SO^2 = K^2SO^4 + Cr^2O(SO^4)^2$. Nach dem Druck wird mit Ammoniakgas fixirt und in heisser conc. Sodalösung degummirt. Mit Alizarinorange bekommt man ein zartes Rosa, viel lebhafter als die mehr violete Färbung, welche derselbe Farbstoff mit reinem Chromoxyd giebt (Bull. soc. ind. Mulh. 1891, 522).

Hasslacher in Frankfurt a. M. hat die Darstellung eines neuen, zu Beizen geeigneten, Fluorantimondoppelsalzes nämlich $2SbFl^3 \cdot 1\,1/2\,(NH^4)^2SO^4$ angegeben (D. P. 57615). Wird das durch Erhitzen von Antimonium crudum mit Schwefelsäure erhaltene Reactionsproduct in nicht zu viel Wasser gegossen, so entsteht das basische Antimonsulfat $(Sb^2O^3) \cdot Sb^2(SO^4)^3$, welches durch Decantation leicht von der überstehenden sauren Flüssigkeit getrennt werden kann. Dieses setzt sich aber mit der theoretischen Menge Ammoniumbifluorid in wässriger Lösung nach der Gleichung:

$$Sb^2O^3 \cdot Sb^2(SO^4)^3 + 6\,NH^4Fl \cdot HFl = 2\,[(SbFl^3)^2 \cdot 1\,1/2\,(NH^4)^2SO^4] + 3\,aq$$

glatt um zu der Verbindung $(SbFl^3)^2 \cdot 1\,1/2\,(NH^4)^2SO^4$. Das gleiche Doppelsalz entsteht auch, wenn man Fluorantimon (durch Auflösen von Antimonoxyd in Flusssäure dargestellt) mit weniger als der äquimolecularen Menge Ammoniumsulfat der Krystallisation überlässt. Das neue Doppelsalz unterscheidet sich scharf von dem Salz $SbFl^3 \cdot (NH^4)^2SO^4$ des D. P. 45224).[1])

Die kieselfluorwasserstoffsauren Salze des Aluminiums, Chroms, Eisens etc. werden von Villon als Beizmittel für Cattundruck und Wollfärberei empfohlen. Dieselben sollen manches vor den Fluoriden voraus haben, auch billiger sein. Besonders die Antimon- und Chromverbindung werden empfohlen. Die erstere eignet sich gut zur Anwendung in der Baumwollfärberei, da sie den Gerbstoff besser fixirt und reiner arbeitet:

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 11, 486.

die letztere ist zum Wollfärben ein ausgezeichnetes Mittel und giebt das Chrom leichter an den Stoff ab als andere Beizmittel (Färb. Z.).

Prud'homme betrachtet die Wirkung der Metallbeizen von dem Gesichtspunkt des periodischen Systems der Elemente aus (C. r. **112**, 236). Die drei ersten Elemente der zweiten Gruppe (Ca, Sr, Ba; Mg, Zn, Cd) bewirken beim Färben einen zunehmenden Uebergang von Rot nach Blau, der Zutritt der drei letzten Elemente bewirkt Uebergang von Blau nach Rot, so zwar, dass dem Zink stets das stärkste Rot entspricht. Von den Elementen der ersten Gruppe (Li, K, Rb; Na, Cu, Ag) erzeugt Lithium rötere Töne als Natrium, Kalium oder Silber. In der vierten Gruppe giebt Silicium rötere Farblacke als Zinn. In der fünften Gruppe wirkt Arsen stärker bläuend auf die mit Eisen erzeugten Violets als Blei und Antimon. Die Elemente einer jeden Gruppe scheinen einen bestimmten Farbenton mehr oder weniger zu modificiren, wobei innerhalb jeder Gruppe ein Maximum vorhanden ist.

G. Ulrich empfiehlt einen Zusatz von Kupfersulfat zu den Eisenbeizen in der Blauholzfärberei. Die besten Resultate ergab das Verhältnis 10 Proc. (vom Gewicht der Waare) Eisenvitriol, 8·15 Proc. Weinstein, 3·6 Kupfersulfat, gelöst in der 30fachen Wassermenge. Auch bei Anwendung von Eisenoxydsalzen (Eisenalaun) bewirkt ein Zusatz von Kupfersulfat lichtechtere Färbung (Mitt. technol. Gew. Mus. 1891).

Ueber die Natur des Türkischrotöls hat Scheurer-Kestner (Bull. soc. ind. Mulh. 1891) eingehende Untersuchungen angestellt.

Beim „Vergrünen" des aus der Hydrosulfit-Indigoküpe kommenden Garnes an der Luft wirkt der Sauerstoff nicht gleichmässig auf das Garn, sondern oxydirt zunächst nur das an der Oberfläche befindliche Indigweiss, während das im Innern befindliche nicht oder nur unvollkommen oxydirt wird. Das Garn erhält auf diese Weise, namentlich bei zarteren Farbentönen, abwechselnd hellere und dunklere Stellen. Ein von Rotten in Berlin im D. P. 58124 beschriebenes Verfahren vermeidet dies. Es besteht darin, dass die Textilstoffe nach ihrer Entnahme aus der Küpe unter möglichstem Abschluss der Luft sofort in eine Sauerstoffgas absorbirt enthaltende Flüssigkeit, z. B. Wasser, übergeführt und bis zum vollständigen „Vergrünen" in derselben belassen werden. Dadurch wird selbst bei grösseren gleichzeitig in die Küpe eingetauchten Mengen von Textilstoffen durch die an allen Teilen der letzteren gleichzeitig beginnende und überall gleichmässig fortschreitende Oxydation eine durchweg gleichmässige Färbung erzielt. Um das Indigweiss bei der Herstellung heller Farbtöne in einer zur gleichmässigen Oxydation geeigneten Lösung zu halten, kann dem zum Vergrünen benutzten sauerstoffhaltigen Wasser Ammoniak zugesetzt werden. Damit eine nachteilige Veränderung des Garnes durch das überschüssige Alkali verhindert wird, erhält die zum Färben benutzte, nur ganz schwach alkalische Küpe während des Gebrauches derselben in gewissen Zeiträumen einen Zusatz von durch Einwirkung von Zink auf Natriumbisulfit entstandener saurer Hydrosulfitlösung. Auf diese Weise wird das Alkali, welches bei

jedem Zusatz der alkalischen Hydrosulfit-Indigweisslösung neu hinzukommt, neutralisirt.

Der in der Wolle nicht fixirte Indigo, welcher bisher bei den dem Färbeprocess folgenden Arbeiten verloren ging, wird nach Maistre und Campagne in Villeneuvette durch Behandlung mit einem Seifenbad wiedergewonnen. Die zu diesem Zweck brauchbare Seife wird folgendermaassen hergestellt. Von einem Salzgemisch, welches durch Krystallisation eines Gemisches von Natriumsulfhydrat und Natriumcarbonat oder durch Mischen von Natriumhydrat und Natriumsulfhydrat erhalten ist, wird 1 Gewichtsteil mit 1 Gewichtsteil zur Siedehitze gebrachten Oleïns vermischt, worauf das Gemisch anschwillt und teigig wird; nach einigen Minuten wird es vom Feuer genommen und bildet dann eine homogene Masse. Oder man bereitet aus einem Gemisch von Natriumsulfhydrat und -Hydrat oder -Carbonat eine Lauge von ungefähr 2° B., setzt auf 100 l Wasser 1 kg Oleïn hinzu und erwärmt auf 40 bis 45°. Die Verseifung erfolgt sofort, und die Lösung ist zum Gebrauch fertig. Das an Indigo genügend angereicherte Bad wird mit Natriumhydrosulfit oder einem andern Reductionsmittel versetzt und wird dann nach vollendeter Indigweissbildung direct als Küpe benutzt (D. P. 60721).

Nach A. Leonhardt & Co. (D. P. 58611) färbt man Wolle mit Hülfe des Mononitroso (2-7)-Dioxynaphtalin des D. P. 55204[1]) ähnlich wie mit Alizarinfarbstoffen in der Weise, dass man die Wolle mit Eisensalzen, z. B. Eisenvitriol im Gemisch mit Weinstein, beizt und mit einer dünnen wässerigen Lösung des Nitrosodioxynaphtalins ausfärbt. Die erhaltenen Nuancen sind rein hellgrün und vollkommen echt.

Kalle & Co. empfehlen ein Verfahren zum Färben mit Metallsalzen des Nitroso-β-Naphtylamins, welches man durch Einwirkung von Ammoniak auf Nitroso-β-Naphtol erhält (Ilinski, Ber. **17**, 391, **19**, 343). Dasselbe giebt mit Eisenoxydulsalzen grüne, mit Nickelsalzen braune und mit Kobaltsalzen rotbraune Färbungen von grosser Beständigkeit gegen Licht, Luft und Walke. Man beizt z. B. Wolle mit Eisenvitriol und Weinstein und färbt dann mit salzsaurem Nitroso-β-Naphtylamin bei allmälig gesteigerter Wärme aus, oder man bedruckt mit einer Lösung von schwefelsaurem Nitroso-β-Naphtylamin, trocknet und geht dann durch ein Bad von Eisenvitriol und Kochsalz (D. P. 58851).

Die Echtheit und Intensität der braunen Färbungen, welche man mit dem Baumwollbraun A und N von Cassella oder den identischen Producten, welche als Benzobraun BX und NBX in den Handel gelangen, auf Baumwolle erhält, werden nach D. P. 58617 von L. Cassella & Co. dadurch wesentlich erhöht, dass die mit diesen Farbstoffen gefärbten Faserstoffe mit salpetriger Säure und hierauf mit schwachen Alkalilösungen oder aber mit Lösungen von β-Naphtol oder m-Phenylendiamin oder auch Phenol, Resorcin, α-Naphtylamin oder Chrysoidin behandelt werden. Die erhaltene tiefbraune Ausfärbung ist fast völlig waschecht.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 488.

Herstellung licht- und seifenechter Färbungen mittelst der den Diamidodiphenoläthern entstammenden Farbstoffe. Die von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. im D. P. 50463 und 52858[1]) angegebene Nachbehandlung der Ausfärbungen mit Kupfer-, Nickel- und Zinksalzen zu dem Zwecke, die Widerstandsfähigkeit gegen Licht und Waschmittel zu erhöhen, wird nach dem Zus.-D. P. 52873 derselben Fabriken auch auf diejenigen Farbstoffe ausgedehnt, welche durch Einwirkung von Tetrazodiphenoläther auf diejenige Dioxynaphtalinmonosulfosäuren erhalten werden, welche durch Verschmelzen der α-Naphtoldisulfosäure S des D. P. 40571 und der β-Naphtoldisulfosäure F entstehen. Die betreffenden Ausfärbungen mit Kupfersalzen sind grünblau und matt blau.

Nach D. P. 53799 der Farbenfabriken vorm. F. Bayer[2]) lassen sich die Farbstoffe der Amidonaphtolmonosulfosäure G (γ-Säure) auf der Faser weiter diazotiren und alsdann mit Phenolen oder Aminen combiniren. Nach dem Zus. D. P. 59523 besitzen auch die Farbstoffe derjenigen Amidonaphtoldisulfosäure, welche beim Verschmelzen der durch Nitriren und Reduciren der Naphtalintrisulfosäure des D. P. No. 38281 darstellbaren α-Naphtylamintrisulfosäure mit Alkalien entsteht, ebenfalls die Eigenschaft, durch salpetrige Säure auf der Faser in Diazoverbindungen übergeführt zu werden, welche beim Kuppeln mit Aminen und Phenolen zu schwarzen Tönen führen. Die Färbungen sind rein schwarz und äusserst walkecht. Besonders geeignet sind diejenigen einfachen oder gemischten Azofarbstoffe der Amidonaphtoldisulfosäure, welche durch Kuppeln mit den Tetrazoverbindungen des Benzidins, Tolidins, Dianisidins (bezw. Diphenetidins), Diamidostilbens, Monoalkyloxydiphenyls, Monoalkyloxyphenyltolyls entstehen. Diese Farbstoffe färben die Baumwolle blau an. Nach der Diazotirung und Behandlung der Baumwolle mit einer wässrigen Lösung von z. B. β-Naphtolnatrium kommt die reine schwarze Farbe zum Vorschein.

Die Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning haben ein Verfahren zum Aetzen von Azofarben auf Küpengrund angegeben (D. P. 59921). Wenn man nicht nur weisse, sondern auch bunte Muster auf Indigogrund herstellen will, so werden der Aetzfarbe Farbstoffe zugesetzt, welche sich beim Aetzen leicht fixiren. Bisher war man fast ausschliesslich auf die wenig reibechten Albuminfarben angewiesen. Die Farbstoffe müssen der Wirkung des Sauerstoffs, welcher den Indigo in Isatin verwandelt und als solches in Lösung überführt, vollständig widerstehen. Das bisher angewendete Oxydationsmittel war gewöhnlich Chromsäure oder ein Chromat, dessen Säure durch Schwefelsäure und Oxalsäure in Freiheit gesetzt wird. Anstatt der Chromate hat man auch wol Ferricyankalium benutzt. In diesem Falle folgt selbstverständlich dem Aufdruck der Aetzfarbe keine saure, sondern eine alkalische Passage. Bei Anwendung von Chromaten kann man bunte Körperfarben auf der geätzten Stelle befestigen, indem man die Lösung des

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **12**, 504; **13**, 528. — [2]) Ibid. **13**, 528.

neutralen Chromats mit Albumin verdickt und die unlöslichen, gegen Chromsäure beständigen Metallfarben (Zinnober auch Azofarbenlacke) hinzusetzt. Diese waren nicht reibecht und nicht seifenecht. Eine wichtigere Neuerung auf diesem Gebiet rührt von Elbers her, der im D. P. 55779[1]) versuchte, Azofarben auf Indigogrund zu fixiren. Er konnte indess kein brauchbares Rot herstellen, da alle Diazoverbindungen sich als nicht gegen Chromsäure beständig erwiesen. Nur ein einziger Körper, das Amidoazobenzol, zeigte hinlängliche Widerstandsfähigkeit.

Die Höchster Farbwerke können nun nach D. P. 59921 alle auf der Faser erzeugten unlöslichen Azofarben auf Küpengrund bei gleichzeitiger Aetzung des Indigos in derselben Schönheit wie auf weissem Stoffe herstellen. Die in indigoblauem Grunde ausgefärbten Gewebestoffe werden mit einer alkalischen Lösung von β-Naphtol geklotzt und mit verdickten Diazoverbindungen aus α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, Nitrotoluidin, Paranitranilin, Xylidin, Toluidin, Anisidin, Phenetidin, Orthoamidoazotoluol, Benzidin, Tolidin, Amidoparakresolmethyläther oder Dianisidin, welchen Ferricyankalium als Aetzbeize zugesetzt ist, bedruckt und durch alkalische Bäder geführt, wobei der Indigo an den bedruckten Stellen infolge der Oxydation durch das Ferricyankalium völlig zerstört wird, während die Azofarben bei dieser Behandlung durchaus nicht angegriffen werden und in Farbentönen sich darbieten, wie sie früher auf Indigoblau nicht hergestellt werden konnten. Als Beispiel wird die Ausfärbung von Azorot aus diazotirten p-Nitranilin und β-Naphtol auf Küpengrund ausführlich erläutert.

Auch Gallois vermochte, unlösliche Azofarbstoffe, besonders das feurige Paranitranilinrot, beim Aetzen des Indigogrunds mittelst Ferricyankaliums in alkalischer Lösung auf der Faser zu beseitigen. (Färberz. 1890/91, 298.)

Thies und Cleff in Barmen ersetzen die bei der Erzeugung des Anilinschwarz neben Anilin und Oxydationsmitteln bisher benutzten Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, Weinsäure u. s. w.) zum Teil durch Flusssäure. Dieselbe verflüchtigt sich leicht und greift die Faser bei hoher Temperatur wenig an, während die bisher verwendeten Säuren zum Teil zu träge, zum Teil zu heftig im Verlaufe der Reaction einwirken, teils sich schwerer verflüchtigen und dadurch veranlassen, dass am Ende der Reaction übermässig viel Säure vorhanden ist, welche zu heftig wirkt (D. P. 57467).

Nach D. P. 61087 von Kayser u. Schulz in Zittau schützt man die Seide des aus Baumwolle und Seide gemischten Gewebes durch Beizung mit einer heissen Lösung von gerbstoffhaltigen Materialien vor Annahme der Farbe beim nachfolgenden Färben mit Emeraldin und entfernt darauf die Gerbsäure wieder durch zweimalige Behandlung mit heissen sauren Lösungen, um die Seide für die Erteilung heller Färbungen wieder völlig zu entfärben, oder man kocht zur Entfernung der Gerbsäure mit reinem oder

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13. 529.

alkalischem Wasser, sobald es sich darum handelt, der Seide nachträglich mittlere oder dunkle Farbentöne zu erteilen. Oder man färbt umgekehrt zunächst die Seide im halbseidenen Gewebe, behandelt darauf zum Schutz der gefärbten Seidenfaser das Gewebe mit Gerbsäure, erteilt hierauf der Baumwolle durch das Oxydationsverfahren die Anilinschwarzfärbung und entfernt nun die Gerbsäure wieder, wobei die durch die Gerbsäure trübe gewordene gefärbte Seide wieder klar wird.

Ch. Bedford in Leeds hat ein Verfahren angegeben, um Textilstoffe mit Gelbholz, Metallbeizen und Diazoverbindungen zu färben. Zunächst wird die Moringerbsäure durch eine geeignete Beize auf der Faser an Thonerde, Eisenoxyd, Zinn-, Kupfer- oder Antimonoxyd gebunden. Diese Verbindung kann mit einer Diazoverbindung gekuppelt werden, indem man den Faserstoff weiter mit einem Salze von Diazobenzol, Diazonaphtalin oder dgl. behandelt (D. P. 58368).

Oppenheimer giebt ein Verfahren zum Färben und Drucken mit Goldzalzen an. Tränkt man Textilfasern mit verdünnter wässriger Goldzalzlösung und behandelt sie dann mit einem Reductionsmittel, so scheidet sich Gold auf der Faser als schön grauer Niederschlag ab. Erwärmt man so grau gefärbte Stoffe auf 100 bis 110°, z. B. dadurch, dass man sie unter Druck heisse Walzen passiren lässt, so bildet sich an den Berührungsstellen ein schönes Purpurrot mit metallischem Reflex, je nach der Stärke des Goldniederschlages rosa bis dunkelpurpur. Man kann auf diese Weise ganz rote Stoffe oder solche Muster auf grauem Grund erzielen. Um grau zu färben, verwendet der Verf. z. B. I. Goldbad: Natriumgoldchlorid 0·2 g und 500 g Wasser; II. Reductionsbad: Oxalsäure 0·5 g in 500 g Wasser: hellgraue Töne lassen sich noch mit einer 0·1 proc. Goldlösung erzielen. Die Farbe ist lichtbeständig, seifen-, alkali- und säureecht; Chlor dagegen zerstört das Grau. Ebenso wie Textilfasern (Seide) lassen sich auch Haare und Federn färben. Zum Druck von Mustern benutzt man eine Lösung Senegalgummi, von der man je 50 cbcm mit 0·2 g Natriumgoldchlorid gelöst in 4 cbcm Glycerin versetzt. Die bedruckten Stoffe setzt man dann der Einwirkung einer heissen Oberfläche aus. Erwärmt man eine mit Gummilösung versetzte Goldlösung, so wird das Gold farbig (je nach der Temperatur grün, blau, violet bis purpurrot) ausgeschieden. (Chem. Z. Rep. 1892, 14.)

Da die Jutefasern eine ketonartige Verbindung enthalten, wie Cross und Bevan gezeigt haben[1]) so sind sie fähig, sich mit den basischen Teerfarben direct zu verbinden. Beim Färben von Jute mit Fuchsin, Auramin, Methylgrün u. s. w. genügt es, in einem einfachen Bade des Farbstoffes zu färben, wodurch die Farbe sehr fest aufgenommen wird. Beim Flachs ist es am besten, die Fasern erst in einem schwachen Bade von Gerbsäure zu beizen, so wie beim Färben der Baumwolle. Diese in den Fasern vorkommenden Körper sind sehr schwer zu entfernen und werden auch bei

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 515.

dem Bleichen der Jute und des Flachses niemals gänzlich beseitigt. Es ist ebenso schwierig, Jute und Flachs mit sauren Teerfarbstoffen zu färben, wie Baumwolle. Andere Pflanzenfasern, z. B. Chinagras, Ramiéfaser, besitzen ähnliche Eigenschaften wie Flachs und Jute.

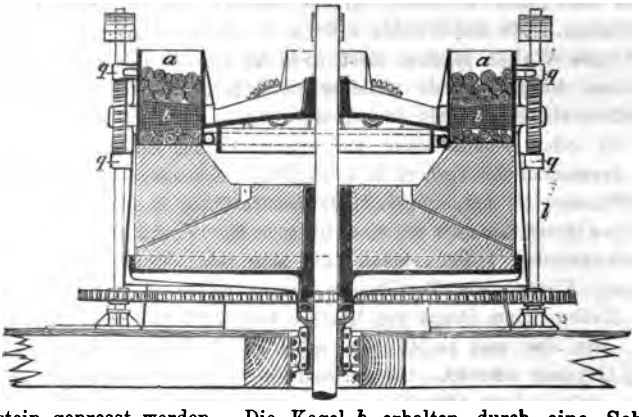
XXXVII. Papier.

1. Holzschliff.

Bei der Holzschleifmaschine von Theuerkorn in Chemnitz (D. P. 57595) sind die Presskasten in einem zur Steinwelle excentrischen Ringe angeordnet, der beim Schleifen langsam in Umlauf versetzt wird, um die Schleifhölzer allmälig in einer von der Schleifbewegung wenig abweichenden Richtung in andere Rotationskreise der Schleiffläche überzuführen.

Fritzsch in Lobenstein lässt das Holz durch in den Seitenwänden der Presskasten *a* gelagerte und sich drehende Riffelkegelpaare *b* gegen den

Fig. 183.

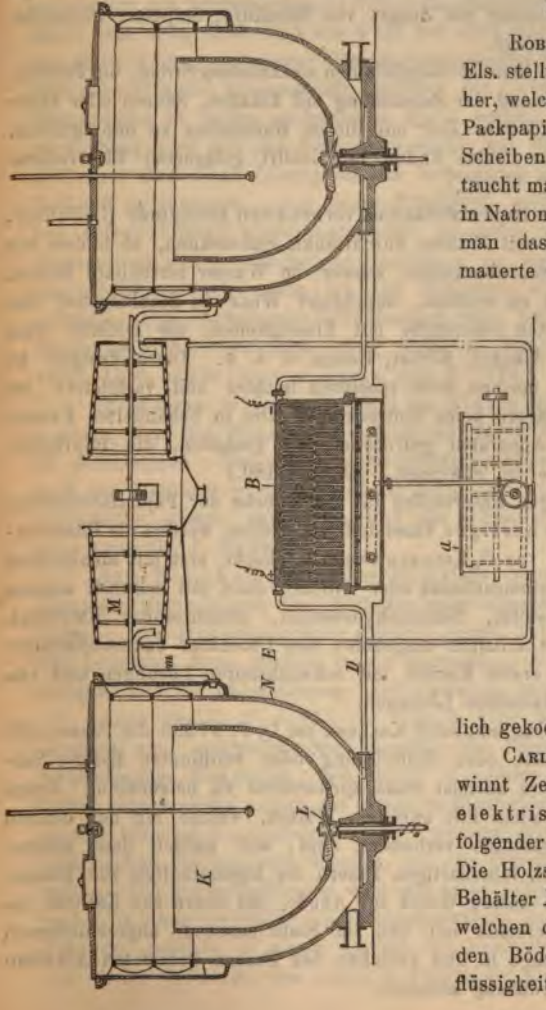


Schleifstein gepresst werden. Die Kegel *b* erhalten durch eine Schnecke und Schneckenrad von der Welle *l*, die bei *q q* geführt ist, ihren Antrieb. Die Welle *l* wird von der Achse des Schleifsteins aus in Umdrehung versetzt. (D. P. 59477.)

Rosenhauer in Schwarzenberg i. S. stellt die Presskasten schräg gegen den Umfang des Steines und dessen Drehrichtung, aber gleichlaufend zu dessen Achse. Dieselben werden ausserdem in letzterer Richtung auf- und abbewegt (oder bei senkrechten Schleifsteinen hin- und hergeschoben). Statt die Presskasten zu bewegen, kann der Schleifstein die entsprechende Verschiebung erhalten. Behufs Erzielung des Richtungswechsels in der Bewegung der Presskasten, ist mit jedem derselben eine Umsteuerung verbunden. (D. P. 59619.)

Um Holz in zerpulverte Masse zu verwandeln, tränkt man nach Mitscherlich (D. P. 57889) die zerkleinerten bezw. mechanisch oder chemisch weich gemachten Holzteile mit einer gesättigten Salzlösung und lässt dann das Wasser daraus verdunsten. Die Holzteile werden nunmehr hart und spröde und können leicht durch Stampfen, Mahlen oder Walzen in zerpulverte Masse übergeführt werden. Mit einem Auslaugeapparat lassen sich dann die Salze wieder gewinnen. Das zurückbleibende Holzpulver ist ebenso verwendbar wie der kostspieligere Holzschliff.

Fig. 184.



2. Zellstoff.

Robein in Reichshoffen i. Els. stellt braunen Holzstoff her, welcher zur Herstellung von Packpapier dienen soll. Das in Scheiben geschnittene Holz taucht man mittelst eines Korbes in Natronlauge. Hierauf schüttet man dasselbe in eine ausgemauerte Grube mit einer verschliessbaren Oeffnung unterhalb eines siebartigen Zwischenbodens. Die angefüllte Grube wird mit Sägespänen und Tüchern überdeckt, die mit Steinen beschwert werden. Von unten leitet man nun Dampf in die Grube, um das Holz aufzuweichen, welches dann in einem Kollergang behandelt und wie üblich gekocht wird (D. P. 57538.)

Carl Kellner in Wien gewinnt Zellstoff mit Hülfe des elektrischen Stromes in folgender Weise (D. P. 60616). Die Holzstücke werden in die Behälter *K* (Fig. 184) gegeben, welchen durch eine Oeffnung in den Böden die Zersetzungsflüssigkeiten, d. h. die beiden

Ionen zugeführt werden und zwar aus dem Elektrolyse-Apparat *B* mittelst der Rohrleitungen *D*. Durch eine Rührschraube *L* erhält die Flüssigkeit eine lebhafte Strömung, um den von den Holzstücken abgelösten Zellstoff durch die Siebwände des äusseren Gefässes *N* und eine Rohrleitung *m* in die Siebtrommel *M* zu leiten. Der Zellstoff wird am weiteren Ende dieser Trommeln in verdicktem Zustand entleert, während die gebrauchten Flüssigkeiten durch Rohre *E* in das Sammelbecken *a* zurückfliessen, wo sie durch einander gerührt und wiederum in den Elektrolyse-Apparat *B* hinaufgepumpt werden, behufs erneuter Zersetzung. Die zu verwendende Zersetzungsflüssigkeit ist eine Kochsalzlösung mit Zusatz von Salzsäure, Salpeter, Pottasche oder Kali- oder Natronlauge.

Oncken in Chicago benutzt ebenfalls den elektrischen Strom, um Fasern, Holzzellstoff u. dgl. während der Behandlung mit Alkalien, Säuren oder fäulniswidrigen Mitteln in kurzer Zeit mit diesen Materialien zu imprägniren. Die betr. Kessel sind an beiden Enden mit isolirt gelagerten Elektrodenplatten versehen. (D. P. 59830.)

Wenn die für die Papierfabrikation verwendeten Faserstoffe (Cellulose, Holzschleifstoff u. s. w.) mit Wasser durchtränkt, eintrocknen, so bilden sie leicht eine steife, zusammenbackende, schwer im Wasser zerteilbare Masse. Um eine lockere Masse zu erzielen, imprägnirt Wolf in Stahlhammer die mit Wasser durchtränkten Faserstoffe mit Flüssigkeiten, die leichter sind als Wasser, z. B. mit Alkohol, Aether, Benzin u. s. w. Diese dringen in das Innere der Zellen, machen diese specifisch leichter und verhindern so ein festes Aufeinanderlagern beim Eintrocknen. Die so behandelten Faserstoffe werden dann in Apparaten getrocknet, die gestatten, die Imprägnirungsflüssigkeiten wieder zu gewinnen. (D. P. 63180.)

Um baumwollartigen Faserstoffen für die Zwecke der Papierfabrikation die Eigenschaften leinenartiger Faserstoffe zu erteilen, werden die Pflanzenteile nach D. P. 59590 von C. Kellner zweimal gekocht, erst mit alkalischen (Natriumhydroxyd, Natriumcarbonat oder -silicat), dann mit schwach sauren Lösungen (Aluminiumsulfat, Natriumhydrosulfat, abietinsaures Natrium). Leinenartige Faserstoffe erhalten umgekehrt den Charakter baumwollartiger Faserstoffe durch ein erstes Kochen mit schwachsauren Lösungen und ein zweites Kochen mit alkalischen Lösungen.

Zu gleichem Zwecke empfiehlt Kellner im D. P. 57593 die Faserstoffe mit einer Acetat-, Nitrat-, oder Sulfatlösung oder verdünnter Essig-, Salpeter- oder Schwefelsäure mittelst eines Spritzrohres zu befeuchten. Dann kommen dieselben auf einen Filz zwischen Walzen, welche mit den beiden Polen einer Dynamomaschine verbunden sind, und werden dann aufgewickelt. Will man z. B. leinenartigen Fasern die Eigenschaften von Baumwolle geben, so ist die untere Walze zur Anode, die obere zur Kathode zu machen, damit die Faserstoffe mit den im Statu nascendi abgeschiedenen oder durch Nebenvorgänge in und zwischen den Fasern gebildeten Alkalien *und* Wasserstoff in Berührung kommen.

Nach Bache-Wig und Drewsen in Christiania soll die zur Herstellung von Sulfitzellstoff dienende Calciumbisulfitlauge in besonderen Gefässen unter Vermeidung jeder Bewegung vorgewärmt werden. Auf diese Weise kann man dieselbe bis auf 70° C. erwärmen, ohne dass dadurch der Gehalt an schwefliger Säure verringert wird. Erst dann bringt man die Calciumbisulfitlauge mit Holz in die Kocher. Die Kochung soll dann sparsamer und schneller bewerkstelligt werden. (D. P. 62483.)

Lifschütz, Börnstein und Chemische Fabrik Grünau gewinnen Zellstoff und Oxalsäure, indem zerkleinertes Holz mit einem Gemisch von Salpetersäure mit Schwefelsäure (1 Vol. conc. Schwefelsäure auf 3 Vol. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·18 bis 1·15) bei etwa 50° behandelt wird. Wenn die Entwickelung salpetriger Dämpfe nachgelassen hat, ist das Holz zu einem Zwischenerzeugnis umgewandelt, welches die nicht gelösten incrustirenden Bestandteile in leicht entfernbarer Form enthält. Die saure Flüssigkeit wird abgegossen und das Zwischenerzeugnis mit Wasser ausgewaschen und mit einer alkalischen Lösung bis zur Zerfaserung gekocht, um den reinen Zellstoff zu gewinnen. Die saure Flüssigkeit enthält Oxalsäure, sie wird bei obiger Lösung wieder verwendet, um noch vorhandene Salpetersäure auszunutzen und den Gehalt an Oxalsäure zu steigern, bis die Salpetersäure nahezu verschwunden ist und Oxalsäure sich fast völlig rein ausscheidet. Die verbleibende Schwefelsäure wird bei der oben angegebenen Mischung wieder verwendet. (D. P. 60233.) Vgl. auch Lifschütz in Ber. 1891, 1186, sowie Cross u. Bevan, das. S 1772.

R. Wagner in Gotha befestigt die Bleiauskleidung des Papierstoffkochers, ohne die Wandung des letzteren durch die Befestigungsschrauben zu durchbohren. Zwischen den verhältnismässig sehr grossen Schraubenkopf und das Bleifutter wird eine auf der Seite nach innen zu gerundete Weichbleischeibe gelegt, und dann wird die Schraube mittelst eines Schlüssels angezogen (D. P. 62629).

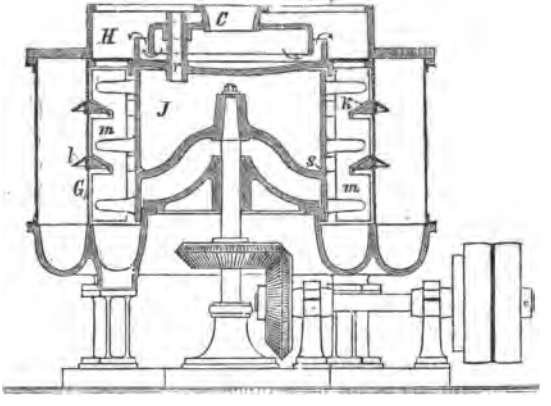
Zum Bleichen pflanzlicher Faserstoffe zersetzt Kellner Chlormetalllösungen elektrolytisch und lässt die Ionen abwechselnd zu den Faserstoffen treten. Der dazu erforderliche Apparat gleicht dem in Fig. 501 dargestellten. Die benutzten Ionen fliessen in ein Sammelbecken, wo sie sich wieder vereinigen, und die Chloridlösung wird wiederum zersetzt (D. P. 59218).

Auch im D. P. 51619 (s. oben S. 488) beschreibt Kellner einen Apparat zum elektrolytischen Bleichen von Papierstoff. Er benutzt zwei walzenförmige Elektroden, von denen die obere in einem verschiebbaren Lager ruht und die untere die Antriebs-Riemscheibe trägt. Auf den Elektroden schleifen Contactbürsten zur Zuleitung des positiven und negativen elektrischen Stromes und Schaber, um die Oberfläche der Walzen rein zu halten. Der Papierstoffdeckel wird mit einer Lösung von Kochsalz bespritzt und tritt dann zwischen die Elektrodenwalzen und weiter auf ein endloses Filztuch, welches in einem Becken mit Kochsalzlösung imprägnirt worden ist. Beim Verlassen des endlosen Filztuches wickelt sich der Papierstoff-

deckel auf eine in ihrer Lagergabel verschiebbare Spindel auf, welche, nachdem sie eine genügende Dicke erreicht hat, ausgewechselt und zur Nachwirkung des Bleichmittels noch längere Zeit an einem nicht zu kühlen Orte sich selbst überlassen wird. Das Chlornatrium, mit welchem Stoff und Filz tuch getränkt sind, liefert durch die Elektrolyse an der oberen Elektrodenwalze Chlor und an der unteren Aetznatron; die letztere Walze kann daher aus Eisen bestehen, während die obere, um nicht vom Chlor angegriffen zu werden, aus Kohle oder platinirtem Metall herzustellen ist. Die im Filztuche sich bildende Aetznatronlösung wird durch Quetschwalzen zum grössten Teil ausgepresst.

Ziegler in Todtnau hat den Zellstoff-Sichter des D. P. 53182[1]) verbessert. Der Zellstoff wird in den Trichter *C* gegeben und fliesst in das Gefäss *H*, dessen Boden aus grob gelochtem Blech besteht. Durch dieses fällt aller Stoff auf die schrägen Schaufeln *m* der Trommel *J*, welche denselben zunächst gegen den oberen Teil des Siebmantels *G* führen. Der nicht ausgeschiedene Stoff fliesst am ersten Ring *k* herab auf den mittleren Teil der Schaufeln *m* und wird von diesen bei ihrer Umdrehung wiederum gegen das Sieb *G* geworfen u. s. f. In die unterste Abteilung gelangt der Stoff schon sehr entwässert, es wird ihm daher durch Rohr *r* Löcher *s* Wasser zugeführt. Der Siebmantel *G* trägt am äusseren Umfang Ringe *l*, die den gesichteten Stoff ableiten und dadurch das Sieb vor Verstopfungen schützen (D. P. 60189).

Fig. 185.



Auch Juel und Ryan in Fredrikstad haben eine Schleudereinrichtung für unreine Holzmasse angegeben (D. P. 59526).

Nach Ihl wird das Holz beim Kochen mit Natronlauge in der Weise angegriffen, dass Lignin zerlegt wird, die gummiartigen Stoffe, teilweise unter Veränderung, ferner Harze und Phenole sich auflösen. Terpene und andere flüchtige Verbindungen entweichen. Aldehyde, wie Zimtaldehyd, Vanillin, polymerisiren sich zu Körpern, die sich teils lösen, teils verflüchtigen. Coniferin wird gespalten, und die Spaltungsproducte werden gelöst. Bei dem Sulfitverfahren wirkt zunächst die freie schweflige Säure zersetzend

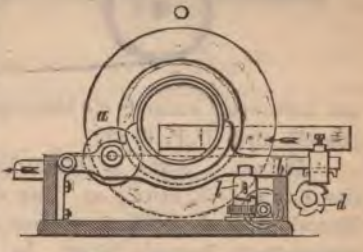
[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 537

auf das Lignin. Die frei gewordenen Gummisäuren setzen sich mit dem schwefligsauren Kalk um in gummisauren Kalk und schweflige Säure, welche entweicht. Terpene und Aldehyde condensiren sich leicht bei Gegenwart von schwefliger Säure und entweichen zum Teil als polymere Verbindungen, ebenso andere flüchtige aromatische Körper. Harzsäuren bleiben als harzsaurer Kalk zurück (Chem. Z. 1891, 202).

3. Holländer und Papiermaschinen.

Wandel in Reutlingen bringt bei seinem Drehknotenfang unter den Schlaghebeln *b*, die von der Daumenscheibe *d* gehoben und gesenkt werden, Buffer *l* an, welche sich durch Schnecke und Schneckenrad mit gemeinschaftlicher Welle und Handrad in ihrer Höhe verstellen lassen, so dass der Hub der Schlaghebel nach Belieben geändert und damit die Siebwalze *a* je nach Erfordernis mehr oder weniger stark gerüttelt werden kann (D. P. 61285).

Fig. 186.



Foster in Westbrook, Maine, richtet den Knotenfang so ein, dass unter Siebplatten zwei wechselweise auf- und niedergehende, an den Seitenwandungen abgedichtete Böden angeordnet sind. Beim Niedergehen derselben tritt das Zeug durch die Siebplatten und gleichzeitig durch Ventile Luft von aussen ein. Beim Aufwärtsgang sind diese Saugventile geschlossen und die Ausflussrohre mit Rückschlagventilen für das von Knoten befreite Zeug geöffnet. Die Luft tritt dabei durch die Siebe nach aussen und reinigt letztere (D. P. 59667).

Currier in Laurence, Mass., Rührwerk. Auf der Nabe *C* sitzen die radialen Flügel *D*, die sich aussen rohrförmig verengen, um die auf dem Boden des Papierzeugkastens sich ablagernde Masse aufzuschöpfen, nach aussen zu schleudern und durcheinander zu rühren (D. P. 57194).

Fig. 187.

Ein an Graf Henckel von Donnersmarck patentirter Verteiler für Flüssigkeiten ist für die Papierfabrik bestimmt. Eine geriffelte Walze hebt bei ihrer Umdrehung die zu verteilende Flüssigkeit (Bleich- oder Färbeflüssigkeit) aus einem mit Ueberfallrohr versehenen Trog über einen Sattel in einen Trichter, aus welchem sie an auf und ab bewegten Stiften entlang auf eine Bürstenwalze oder unmittelbar auf den zu bleichenden bezw. zu färbenden Stoffstreifen fliesst (D. P. 57235).

Setz in Düren benutzt eine rechenartige Vorrichtung als Ersatz der Schüttelung des Siebtisches. Der Papierstoff gelangt aus dem Ueber-

laufkasten *a* über die Brustwalze *b* und Siebleder *c* auf das Sieb *d*. Am Ende des Siebleders *c* ist die neue Mischvorrichtung *W* angebracht. Durch ein Schüttelwerk wird die Leiste *A* mit den Rechen *B* und daran festen, schräg stehenden Rührplättchen *Z* hin-

Fig. 188.

und herbewegt, wodurch die bisherige Schüttelung des Siebtisches entbehrlich gemacht wird (D. P. 61877).

Fischer u. Liska in Pilsen bringen in der Nähe der Gautschwalzen eine Saugvorrichtung an. Das die Papierbahn tragende Metalltuch wird über ein Siebrohr geführt, welches auf einem mit Längsschlitz und Kasten ausgestatteten Saugrohr hängt. Im Kasten sind Schieber verstellbar, um die Breite des Saugraumes nach der Papierbahnbreite zu regeln (D. P. 60024). — Eichhorn in Fockendorf, S.-Altenburg. Filzführung für Papiermaschinen (D. P. 57685).

Drautz in Stuttgart hat ein Verfahren zur Herstellung von Wasserzeichen auf gesprenkeltem Papier angegeben. Die die Sprenkeln bildenden Fasern sind vor dem Eintragen in die weisse Papiermasse mit empfindlichen oder haltbaren Farben gefärbt. Das fertige gesprenkelte Papier wird mit gummirten Wasserfarben, welche bei empfindlichen Farben Eisensalze, bei haltbaren Farben dagegen Aetzmittel oder Beizen enthalten, bedruckt, wodurch die gesprenkelten Stellen derart verändert werden, dass, je nachdem die Stelle für das Wasserzeichen oder der Grund bedruckt wird, bei Anwendung empfindlicher Farben dunkler oder verschieden gefärbte Wasserzeichen auf weissem Grunde bezw. weisse Wasserzeichen auf dunkler gefärbtem Grunde, bei Anwendung von haltbaren Farben dagegen weisse Wasserzeichen auf farbigem Grunde bezw. farbige Wasserzeichen auf weissem Grunde erscheinen, worauf das Papier ausgewaschen, getrocknet und geleimt wird. Man kann auch die die Sprenkeln bildenden Fasern vor dem Eintragen in die Papiermasse mit empfindlichen, durch Eisensalze veränderlichen Farben, wie Farbholzextracten, oder mit durch Zinkstaub und Aetznatron ätzbaren Anilinfarben, oder mit haltbaren, durch Chromsäure, rotes Blutlaugensalz oder Chlorkalk zerstörbaren Farben, wie Indigo, Krapp, Alizarin oder Chromgelb färben.

Oder man bedruckt zur Herstellung dunkler oder farbiger Wasserzeichen auf weissem Grunde gesprenkeltes Papier der angegebenen Art an

den mit den Wasserzeichen zu versehenden Stellen mit Gummifarben und Eisensalzen bezw. bei mit haltbaren Farben gefärbten Sprenkeln mit Gummifarben, welchen Aetzmittel oder Beizen beigemischt sind, wäscht und trocknet. Behufs Herstellung weisser Wasserzeichen auf farbigem Grunde druckt man den Grund bei mit haltbaren Farben gefärbten Sprenkeln mit Gummifarben, welchen Aetzmittel oder Beizen beigemischt sind, oder bei empfindlichen Farben mit Gummifarben und Eisensalzen (D. P. 62052).

Um farbige Wasserzeichen auf der Papiermaschine zu erzeugen führen E. Hoesch u. M. Krause mittelst Walzen ein gemustertes Band durch ein Farbebad, welches dann von einer Druckwalze auf den mit dem Metalltuch fortbewegten Papierstoff gedrückt wird. Ein Spülrohr dient zum Reinigen des Musterbandes (D. P. 59473).

Setz in Düren, Querschneidmaschine für endloses Papier (D. P. 57692).

Müller in Potschappel, Glätt- und Schneidmaschine für endloses Papier (D. P. 57190).

H. Speidel in Blaubeuren, Centrifugal-Pappentrockner. Auf radial zur horizontalen Achse liegenden Armen sind Rahmen mit Hanf- oder Metallgeflecht angebracht, auf welche die Pappen gelegt und durch einen von innen nach aussen streichenden Windstrom getrocknet werden (D. P. 58617).

Brulé in Flot, Spanien, ordnet zum faltenfreien Einführen von Papier in die Kalander über der oberen Kalanderwalze eine Bürste an, deren gelenkig verbundene Hälften je nach der Dicke des zu glättenden Papiers gerade oder unter einem Winkel zu einander festgestellt werden können (D. P. 59592).

Kaiser in Chemnitz, Trockeneinrichtung für Papier, Gewebe u. s. w. (D. P. 52062 u. 58933, Zus. zu 39262).

Debié in Paris, Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von verfilztem, vor dem Trocknen in Bogen zerschnittenem Papier (D. P. 61713).

4. Papiererzeugnisse.

Bellamy in South Hadley Falls, Mass., Vorrichtung zum Marmoriren von Papier (D. P. 59922). Die Marmorirfarbe kommt aus einem Vorratsbehälter zeitweise in kleineren Mengen an die als Träger dienende Flüssigkeit in einem andern Behälter. Die Bogen werden durch eine besondere Vorrichtung hier auf den Flüssigkeitsspiegel gelegt. Auch das Abnehmen der marmorirten Bogen erfolgt durch die Maschine.

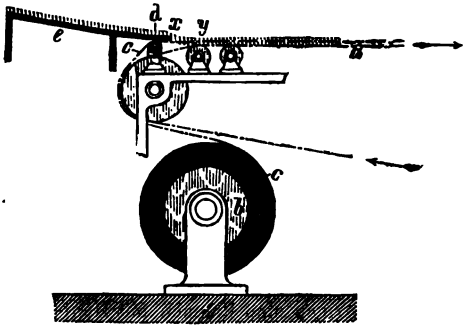
Zum Pergamentiren behandelt Christy in London das Papier mit einer chromirten, klebrigen Flüssigkeit, welche durch ein reducirendes Mittel, wie Ammoniumsulfit, die Eigenschaft erhält, nach dem Trocknen in der Hitze unlöslich und fast farblos zu werden. Zur Herstellung der Flüssigkeit wird Stärke mit Glycerin vermengt und in Ammoniak teilweise zur Lösung gebracht. Dieser Mischung wird dann chromirter tierischer Leim zugefügt und das Ganze mit schwefligsaurem Ammoniak versetzt (D. P. 60106).

Um Papier oder Pappe wasserdicht zu machen, setzt C. Lenz

in Wien dem zu verarbeitenden Zeug im Holländer Harzseife und schwefelsaure Thonerde und sodann Chromalaun in heisser wässriger Lösung zu (D. P. 59485).

Beckmann in Papenburg, Herstellung von Papier oder Pappe mit Gewebeeinlage. Das Gewebe *c*, von einer Rolle *b* und über Leiste *d* kommend, wird unmittelbar beim Ueberfliessen des Papierstoffes auf das Fördertuch *a* in denselben eingeführt. Dabei sickert auf dem Wege von *x* nach *y* (von der Kante der Ausflussplatte *e* bis zu Tuch *a*) der Stoff teilweise durch die Maschen von *c* und verfilzt sich mit denselben (D. P. 59117).

Fig. 189.



Drautz in Stuttgart, Papier für Wertzeichen, Documente und dergl. Man bedruckt das Papier auf beiden Seiten mit genau symmetrischen Figuren in denselben Farben, letztere jedoch auf der einen Seite in der umgekehrten Reihenfolge wie auf der anderen Seite, so dass sich beide Abdrücke genau decken, und in durchgehendem Lichte nur eine Farbe (die Uebergangs- oder Mischungsfarbe) sichtbar wird (D. P. 62053).

Statistik.

Im Deutschen Reich betrug in metr. Centnern ausgedrückt

Waarengattung	im Jahre 1891 die		im Jahre 1890 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Halbzeug aus Lumpen, aus Abfällen von der Spinnerei und Weberei, altem Tauwerk etc.	92	555	100	288
„ Dachpappe; Asphaltpappe u. Röhren hieraus; Teerpappen	4 104	26 755	8 658	31 787
„ grauem Lösch- (Fliess-) Papier; gelbem rauhen Strohpapier	554	22 174	955	23 432
„ Holzmasse (geschliffenem Holzstoff) in Blöcken und Tafeln	64 007	52 135	90 820	62 165
„ Holzstoff, chemisch bereitetem (Holz-Cellulose); Strohstoff; Esparto- und anderem Faserstoff	76 674	467 030	75 757	381 655
„ Pappen (Pappdeckeln)	25 219	116 852	23 708	102 227
„ Schleif-, Rost- u. Polirpapier; Fliegen-Gichtpapier u. dgl.	1 228	10 784	1 247	11 388
„ Packpapier, ungeglättet	735	110 475	962	96 810
„ Glanz- und Lederpappe; Pressspänen	1 941	4 951	2 017	4 385

Waarengattung	im Jahre 1891 die		im Jahre 1890 die	
	Einfuhr	Ausfuhr	Einfuhr	Ausfuhr
an Packpapier, geglättet; Wachstuchpapier	7 538	61 920	7 708	43 596
„ Albumin- und anderen photographischem Papier	179	5 767	279	5 133
„ Gold- und Silberpapier; buntem und durchschlagenem Papier etc.; Pappdeckel, äusserlich gefärbt	739	60 423	796	58 827
„ Lösch- (Fliess-) Papier, mit Ausnahme des grauen; Filtrir- und Seidenpapier	4 176	12 669	4 325	11 061
„ Schreib- Druck- und Zeichenpapier .	12 456	314 656	11 959	272 842
„ vorstehend nicht genannten Papierarten mit Ausnahme von Asbestpapier	2 137	39 826	1 932	39 929
„ Papier und Pappen, unvollständig declarirt	—	16	—	21
„ Kamptulikon, Linoleum, Korticium etc.	5 443	2 844	5 448	2 568
„ Patronen (Munition für Feuerwaffen) aus Papier oder Pappe gefüllt oder ungefüllt	1 000	582	927	495
„ Spielzeug aus Papier oder Pappe .	88	41 357	76	35 050
„ vorstehend nicht genannten Waaren aus Papier, Pappe etc.	8 674	82 888	8 674	38 804
„ Papiertapeten	3 732	23 163	3 155	25 822
„ Papier- und Pappwaaren unvollständig declarirt	—	43	—	51

XXXVIII. Photographie.

Allgemeines. Die Zersetzbarkeit von Silbersalzen untersuchte Schuhmann und fand, dass beim Ueberleiten von Wasserstoff über Glaswolle, welche mit Silbernitratlösung benetzt ist, die Glasfäden sich mit einer glänzenden Silberschicht überziehen, während Stickoxyd frei wird. Bei Anwendung von Sulfat entsteht ein mattgrauer Ueberzug (Phot. Corr. **28**, 101).

Die Umkehrung des negativen in ein positives Bild durch Thiocarbamide[1]) schreibt Waterhouse hauptsächlich einer elektrischen Wirkung zu (Phot. Corr. **28**, 229).

Mit Schwefel verschmolzenes Colophonium ist lichtempfindlich wie Asphalt, jedoch in erheblich geringerem Grade (Phot. Corr. **28**, 365).

Untersuchungen über das allotrope goldfarbige Silber veröffentlichte Carey Lea (Philos. Magaz. **32**, 137).

Wird eine Entwicklerlösung von Potasche, Pyrogallol und Metabisulfit mit Luft geschüttelt und schnell in eine auf 45° erwärmte Alaunlösung gegossen, so tritt ein starkes Aufleuchten der Mischung ein (Eder Jahrb. **5**, 289).

Als Maasseinheit für die Lichtempfindlichkeit photographischer

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 542.

Platten empfiehlt Lohse eine Plattensorte zu wählen, mit welcher man eine von der Sonne beschienene Landschaft in einer Secunde aufnehmen kann und zwar mit einer Blende, deren Durchmesser $^1/_{100}$ der Brennweite des Objectivs beträgt. Diese Einheit soll (entsprechend den elektrischen Maasseinheiten Volt u. Ampère) als Daguerre bezeichnet werden. (Eder, Jahrb. 6, 27).

Sirvin giebt eine Methode zur Fernübertragung photographischer Bilder an. In einer Camera mit sehr lichtstarkem Objectiv wird eine Selenzelle, welche mit einer undurchsichtigen Platte bedeckt ist, die nur eine kleine in sehr kurzen Intervallen geöffnete und verschlossene Oeffnung hat, systematisch über die ganze Bildfläche geführt, wodurch in dem an jene angeschlossenen Stromkreis einzelne Stromstösse von verschiedener Stärke entstehen, welche an der Empfangsstelle wieder in ein Bild umgewandelt werden. (Revue de Phot. 3, 284.)

Künstliches und gefärbtes Licht. Blatt-Aluminium, im Gemisch mit chlorsaurem Kali liefert ein stark actinisches Licht ohne Rauch; die Verbrennung muss mittelst Schiessbaumwolle bewirkt werden (Phot. Corr. 28, 290).

Staudenheim empfiehlt für Blitzlampen die Verwendung von durch Seide gesiebtem Magnesiumpulver, damit es für den schwächsten Wind empfänglich ist. (Phot. Corr. 28, 25.) — Für Pustlichter ist die Anwendung von Blitzpulvern mit Salpeter oder Kaliumpermanganat gegenüber denjenigen mit Chloraten wegen der geringeren Explosionsgefahr vorzuziehen. (Phot. Corr. 28, 516.)

Eine Magnesiumlampe, bei welcher die Beleuchtungsdauer durch Einführen verschieden grosser Mengen von Druckluft regulirt werden kann, hat Kuhse (D. P. 56505) angegeben, Fig. 190. Das Zuführungsrohr *e* reicht bis nahe an den Boden des Pulverbehälters *c*; die Druckluft tritt durch *f* in den Behälter ein und reisst das Pulver mit sich in die Flamme. — Eine ähnliche Einrichtung zeigt die Lampe von Nadar (Phot. Corr. 28, 575).

Fig. 190.

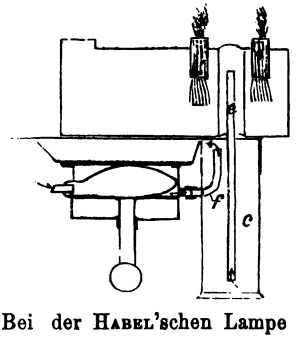
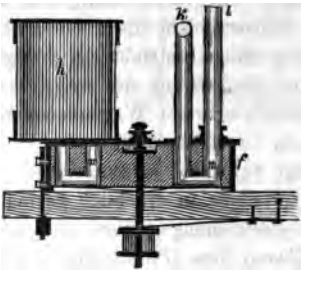


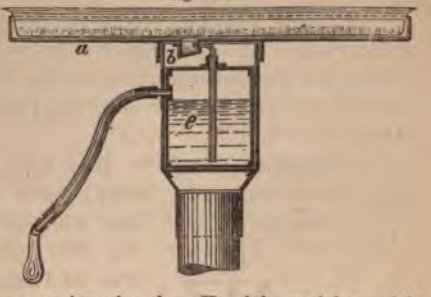
Fig. 191.



Bei der Habel'schen Lampe (D. P. 58825) erfolgt die Ueberführung des Magnesiumpulvers aus dem Behälter *h*, Fig. 191, in das Ausblaserohr *k* mittelst einer um eine verticale Achse drehbaren Trommel *f* mit U-förmigen Bohrungen *m*. Druckluft und Gas treten durch *i* ein. — Andere Ladevorrich-

tungen für Blitzlampen sind in D. P. 57970 (Köst) und D. P. 59282 (Ramspeck und Knoblich) angegeben.

Fig. 192.



Zur Entzündung des auf dem Teller *a*, Fig. 192, ausgebreiteten Magnesiumpulvers lässt Moh in den ein Gemisch von Kaliumchlorat und Zucker oder Kalium enthaltenden Becher *b* Schwefelsäure bezw. Wasser aus dem Behälter *c* eintreten. (D. P. 57433.)

Die Eastman-Company bringt ein citronengelbes Dunkelzimmerpapier in den Handel, welches sich auch bei hochempfindlichen Platten bewährt hat. (Phot. Corr. **28**, 304). — Eine Dunkelzimmerlampe mit einem gelben und einem weiteren roten Cylinder, welcher leicht gehoben werden kann, beschreibt Robitschek (Eder, Jahrb. **6**, 187). Eine transportable elektrische Dunkelzimmerlampe ist von Radiguet angegeben. (Phot. Corr. **28**, 443).

Negativprocess. a) Platten, Folien, Papier. Zur Vermeidung von Lichthöfen bei Landschaftsaufnahmen wird die Anwendung von Platten empfohlen, welche mit einem Hinterguss von Benzol-Asphaltlösung versehen sind, welcher vor dem Entwickeln entfernt wird (Anthony, Phot. Bull. 1891, 455).

Bernitt stellt für Photographie-Automaten eine Platte her, welche mit einem nach der empfindlichen Seite umgebogenem Rande versehen ist, so dass dieselbe eine flache Schale zur Aufnahme von Entwickler und Fixirbad bildet. (D. P. 57159.)

Um ein festes Haften der Emulsionsschicht auf Glimmerplatten zu erzielen, werden dieselben längere Zeit mit einer Chromalaunlösung mit Gelatine-Zusatz behandelt (D. P. 61236).

Durch dünne Metallrahmen versteifte Films, bei welchen auf diese Weise das lästige Rollen vermieden wird, stellt Planchon her (D. P. 58024).

Von der Eastman dry plate and film Company werden Films in der Weise hergestellt, dass methylalkoholische Lösungen von Pyroxylin und Kampher, welche mit Amylalkohol oder Klauenfett versetzt sind, in dünnen Schichten im luftverdünnten Raum erstarren gelassen werden. Die Oberfläche wird dann sorgfältig gewaschen und vor dem Ueberziehen mit der Emulsion mit Wasserglas behandelt. (D. P. 59267.)

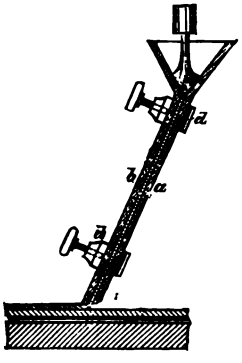
Der Kamphergehalt der Celluloïdunterlagen von Films bewirkt mit der Zeit eine Verschleierung der Schicht. Sehr biegsame und durchsichtige Films, welche nicht an diesem Mangel leiden, werden von der Eastman Company durch Einschliessen einer Gelatineschicht zwischen zwei Collodiumschichten hergestellt (Eder, Jahrb. **6**, 409).

Films werden gegen das Zusammenrollen durch ein Glycerinbad geschützt, welches nach dem Auswaschen angewandt wird (Phot. Corr. 28, 426).

Braune Flecke, welche auf Gelatine-Negativen beim Copiren unterstehen, wenn Platte oder Papier nicht völlig trocken waren, werden mit einer Lösung von Rhodanammonium, welcher etwas verdünnte Salpetersäure zugesetzt ist, entfernt; nachher muss die Platte mit Chromalaun gegerbt werden (Amat. Phot. 4, 176).

b) **Emulsion.** Rebikow klärt Agar-Agar-Lösungen, welche für Emulsionen verwendet werden sollen, durch wiederholtes Erwärmen, Abkühlen und schliessliches Decantiren (D. P. 56573). — Um eine gleichmässige Verteilung der Emulsion über die Platten zu erzielen, ist bei dem Giesser von Gaedicke (D. P. 59392) die Capillarwirkung benutzt. Der Giesser, Fig. 193, besteht aus zwei Platten *a* und *b*, von denen die untere beiderseits leistenartige Erhöhungen hat, auf welche die obere Platte gelegt und mittelst Klemmschrauben *d* angepresst wird.

Fig. 193.



Entwickeln. Unter der Bezeichnung Rodinal bringt die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin einen gebrauchsfertigen Entwickler in den Handel, welcher aus einer concentrirten alkalischen Lösung von p-Amidophenol besteht, dessen Anwendung für genannten Zweck Andresen (D. P. 60174) patentirt wurde. Derselbe arbeitet schnell, klar und kräftig (Phot. Corr. 28, 599).

Brenzcatechin als Entwickler giebt mit Potasche oder Soda allein braune, unter Zusatz von Natriumsulfit grauschwarze Negative ohne Gelbfärbung, welche bei Hydrochinon und Pyrogallol leicht eintritt. Derselbe eignet sich besonders für Projections-Diapositive auf Bromsilbergelatine (Phot. Corr. 28, 507). Für letztere wird auch ein Zusatz von Natriumphosphat zum Hydrochinon-Entwickler empfohlen. Entwickler-Tuben, welche einen Entwickler in Teigform enthalten, werden von Guilleminot fabricirt (Phot. Corr. 28, 445).

Die Zusammensetzung eines unter dem Namen Krystallos käuflichen Entwicklers wurde folgendermaassen ermittelt: Hydrochinon, Natriumsulfit, gelbes Blutlaugensalz und Aetznatron. — Safranin ist ein rot gefärbter Hydrochinonentwickler (Phot. Corr. 28, 224).

Silbergleit's Entwickelungsschale besteht aus einem flachen, mit Deckel verschlossenen Kasten, dessen Boden eine Gelbscheibe bildet, und welcher um eine horizontale Kante drehbar mit einem Wechselkasten verbunden ist, so dass er bei aufrechter Stellung eine Oeffnung des Kastens, in welchem sich der Operateur befindet, lichtdicht verschliesst. Nach Ab-

nahme des Deckels kann das Fortschreiten der Entwickelung beobachtet werden (D. P. 58091).

Bei dem Entwickelungsapparat von Düssel (D. P. 58310) sind in einem Gehäuse nebeneinander verschiedene Behälter untergebracht: in welchen die Entwickelungs-, Fixir- und Verstärkungsbäder, sowie die Spülvorrichtungen in geeigneter Reihenfolge Aufnahme finden. Ueber diesen Behältern ist ein mit dem ersteren verbundenes zweites Gehäuse angebracht, in welches die lichtempfindlichen Platten mittelst Greifer emporgehoben und über die Scheidewände von einem in den anderen Behälter übergeführt werden. Die Seitenwände des Ueberführungsgehäuses bestehen aus rotem Glase, so dass die Entwickelung der Platten beobachtet werden kann.

Entwickelungsapparat von Engelhorn (D. P. 58866).

Für überexponirte Platten empfiehlt Cobb (Yearbook of Phot. 1891, 72) vor dem Entwickeln ein Bad von Natriumnitrat.

Verstärken und Abschwächen. Farmer verstärkt die ungewaschenen Negative mit einer Pyrogallollösung, welcher eine Lösung von Bromsilber in Natriumthiosulfat und Ammoniak zugesetzt ist. Ist die Verstärkung ausreichend, so wird im Fixirbade geklärt und gewaschen (Phot. News **35**, 734). Durch Verstärken mit Kupferbromid nehmen die Negative einen weissen Ton an, welcher durch Behandlung mit Ammoniak in ein dunkles Braun übergeht (Yearbook of Phot. 1891, 115).

Zum Abschwächen von Negativen wie von positiven Papierbildern soll nach Haddon eine Mischung von Ferricyankalium und Rhodanammonium verwendet werden (Brit. Journ. of Ph. 1892, 49).

Fixiren. Ebenso wie saure Fixirbäder[1]) wirken auch solche mit einem Gehalt von neutralem schwefligsauren Salz günstig, um eine Gelbfärbung der Schicht zu vermeiden (Phot. Arch. 1891, 257).

Ein alkalisches Fixirbad bereitet Krönke (Phot. Arch. 1891, 323) durch Zusatz einer klaren Mischung von Alaunlösung und Natronlauge zur Lösung des Fixirnatrons.

Positivprocess. Ein Copirrahmen mit vierteiligem Deckel, dessen Bruchlinien nicht parallel, sondern senkrecht zu einander sind, so dass alle gleichartigen Teile des Bildes wie z. B. Vordergrund oder Himmel sowol bei Hoch- als Querformat gleichzeitig besichtigt werden können, ist von Poulene angegeben (Phot. Corr. **28**, 442).

Die Prött'sche Vorrichtung zur Herstellung von Lichtpausen (D. P. 59820) besteht aus einer biegsamen elastischen Platte, der mittelst einer Spannschraube eine beliebige Krümmung gegeben werden kann, um die Zeichnung und das Pauspapier glatt zu spannen.

Automatischer Copirapparat von Wynkoop und Kemp (D. P. 59749).

Zum Tonen fixirter Albuminbilder soll ein alkalisches Bad von Rhodanammonium und Chlorgold geeignet sein (Eder, Jahrb. 1892, 438).

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **12**, 517.

Fourtier verwendet ein Palladiumtonbad zur Erzielung sepiabrauner Copien (Phot. Mag. 1891, 206).

Bilder auf Aristo-Papier, welche nur einige Secunden ancopirt wurden, so dass dieselben eben sichtbar geworden sind, können mit Gallussäure zur vollen Kraft entwickelt werden (Amat. Phot. **6**, 201). Auch p-Amidophenol (Rodinal) wird für den gleichen Zweck empfohlen (Phot. Nachr. **3**, 690).

Zum Härten von Gelatinepapierbildern dient zweckmässig ein Alaunbad mit Zusatz von Tannin und Kochsalz (Phot. Corr. **28**, 443).

D. P. 56606 betrifft das Copirverfahren von Cross und Greene[1]).

Unter dem Namen Kallitypie ist ein Copirverfahren von Nicol bekannt geworden (Engl. P. 7312/1891). Das mit Silberoxalat präparirte Papier wird mit einem Entwickler aus Seignettesalz, Borax, Salzsäure und Kaliumbichromat behandelt (Phot. News **35**, 516).

Ueber Drucke mit Bleisalzen (Jodblei) an Stelle der Silbersalze berichtet Valenta (Phot. Corr. **28**, 519).

Phosphorbilder werden erhalten durch Ueberziehen einer unverbrennlichen Unterlage mit einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff. Nach dem Belichten unter einem Negativ entsteht ein Bild in ziegelroter Farbe, welches durch Schwefelkohlenstoff fixirt und mit Silber- oder Kupfersalzlösungen getont werden kann, indem die Metalle reducirt werden. Wird ein Papier mit der Metallsalzlösung getränkt und mit dem Phosphorbilde in Contact gebracht, so entsteht ein Bild aus reducirtem Metall auf dem Papier (Phot. Arch. **31**, 335).

Celluloidfilms für Positivcopien werden unter der Bezeichnung Ivory-Films von Fry in London in den Verkehr gebracht (Phot. Corr. **28**, 221). — Thevoz in Genf stellt Positive auf Gelatineplatten her (Rev. de Phot. **3**, 70).

Photographien auf Seide werden hergestellt, indem man den Stoff in einer Cadmiumchlorid-haltigen alkoholischen Lösung von Benzoë und Mastix badet, mit Silbernitrat sensibilisirt und nach dem Copiren wie gewöhnlich tont und fixirt.

Photographie in natürlichen Farben. Krone hat farbige Bilder nach Lippmann[2]) ohne Quecksilberspiegel hergestellt, indem er die Glasplatte als reflectirende Fläche benutzte. Er hat dabei ein Verrücken der Farbe je nach der Grösse des Einfallswinkels des Lichtes und nach der Dicke des Glases constatirt (Deutsche Phot. Z. 1892, 29).

Reproduction u. dgl. Ulrich u. E. Vogel haben ein Verfahren zur Herstellung von Photochromien ausgearbeitet, welches auf dem lang bekannten Principe beruht, dass von demselben Gegenstande mehrere Aufnahmen hergestellt werden, aus deren jeder durch eingeschaltete farbige Lösungen das Licht einer bestimmten Farbe herausgenommen ist. Jedes der so erhaltenen Negative dient dann zur Herstellung einer Druckplatte für die entsprechende Farbe, welche wie beim Farbendruck über einander gedruckt werden (Phot. Corr. **28**, 554).

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 547. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 548.

Ueber ein neues Verfahren der Zinkographie berichtet A. u. L. Lumière (Phot. News **35**, 586). Eine polirte Zinkplatte wird mit einer Lösung von 1000 Wasser, 100 Eiweiss und 3 Ammoniumbichromat überzogen und unter Erwärmen getrocknet. Nach dem Copiren unter einem Positiv wird mit fetter Farbe überzogen und in lauwarmem Wasser entwickelt. Auf diese Weise erhält man ein negatives Bild, welches gehörig gewaschen und mit einer Eisenchloridlösung geätzt wird. Nun wird wieder mit Farbe eingewalzt und mit Ammoniak das unlöslich gewordene Eiweiss weggelöst. Es vollzieht sich dabei eine zweite Entwickelung des Bildes, welches nunmehr positiv ist, indem die Farbe an den geätzten Stellen haftet. Diese Platte kann dann in bekannter Weise gedruckt werden.

Ein photographisches Druckverfahren, Hydrotypie genannt, hat Cros angegeben. Dasselbe stimmt im Princip mit dem hektographischen Druck überein. Eine Chromgelatineschicht wird unter einem Positiv belichtet. Nach dem Aufquellen nehmen nur die Erhöhungen eine aufgebrachte Hektographenfarbe an; durch senkrechten oder Walzendruck werden Abzüge hergestellt (Phot. Mitt. **28**, 67).

Zur Herstellung von Glasätzungen (Fluorographie) werden Lichtdruckplatten mit einer Schwärze aus Seife, Glycerin, Wasser, Talg, Borax, Flussspat und Lampenruss eingewalzt. Das Bild wird mittelst Uebertragungspapier auf Glas übertragen, letzteres mit einem Wachsrand umgeben und concentrirte Schwefelsäure aufgegossen, so dass die frei werdende Flusssäure das Glas ätzt (Phot. News **35**, 234).

Auf photographischem Wege decorirte Metallfolien werden von Brandweiner und Lautensall in Wien auf folgende Weise hergestellt. Auf eine hochpolirte Metallplatte wird mittelst eines bekannten photographischen Verfahrens ein Bild entweder direct copirt (Asphaltverfahren) oder umgedruckt. Alsdann findet eine geringe Flachätzung statt. Nachdem die Schutzschicht entfernt ist, werden dünne galvanische Abzüge von dem aus matten und glänzenden Stellen bestehenden Bilde hergestellt (Phot. Corr. **28**, 562).

Camera für einzelne Platten. Unter den Neuerungen auf dem Gebiete des Camerabaus überwiegen erheblich diejenigen, welche sich auf die Einrichtung von Magazin-Cameras beziehen. Ausser einigen Apparaten für besondere Zwecke sind nur zu nennen die zusammenlegbare Camera von Langenbruch (D. P. 60195), bei welcher Objectivbrett und Hinterwand mit einer starren Seitenwand durch Scharniere verbunden sind, während die übrigen Seitenwände aus lichtdichtem Tuch bestehen.

Stirn (D. P. 57432) construirte eine Stereoskopcamera, welche durch seitliche Verschiebung des die beiden Objective tragenden Kastens und Umlegung der mittleren Scheidewand für Einzelaufnahmen grösseren Formats benutzbar ist.

Magazincamera. a) für Platten. Der am 27. Sept. 1891 verstorbene Dr. Stein in Frankfurt a. M. hat eine Magazincamera angegeben (D. P. 58632), bei welcher die Platten in Rahmen eingeschoben sind, welche an

ihren unteren Kanten durch Scharniere derartig mit einander verbunden sind, dass sie eine Kette ohne Ende bilden, welche über zwei Walzen in gleicher Weise wie bei den bekannten Revolver-Stereoskopapparaten geführt ist.

Von den Magazin-Cameras, bei welchen die Platten im Magazinraum horizontal bezw. nahezu horizontal gelagert sind und behufs Exposition in die Verticalebene gedreht werden, ist diejenige von Wünsche [1]) (D. P. 52110) durch Dickinson dahin abgeändert worden (D. P. 58164), dass die Platten in Falzen gelagert sind, welche radial zur Drehaxe des die Platten in die Expositionsstellung bringenden Rahmens angeordnet sind.

In der Tory'schen Camera (D. P. 58167) wird das Wechseln durch eine in dem todten Raum zwischen Objectiv und Magazin angebrachte Drehvorrichtung bewirkt. Diese besteht aus zwei Rahmen *c*, in bezw. aus welchen die Platten durch Schieber *G* befördert werden. Die Rahmen *c* sind durch Glieder *M* mit um ihre Mittelpunkte drehbaren Hebeln *L* verbunden und werden durch Blattfedern *S* sowol in ihrer senkrechten, als auch in der waagerechten Stellung nach aussen gedrückt, so dass sie bei erster Stellung sich gegen die Scheidewand *b* bezw. die Objectivwand *a*, bei letzterer aber vor die in *b* vorhandenen Schlitze *s* legen.

Fig. 194.

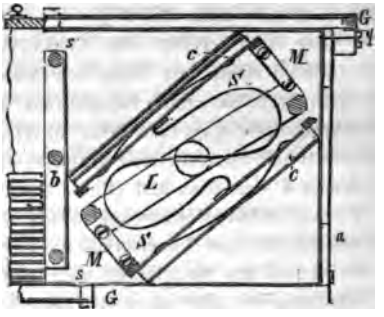
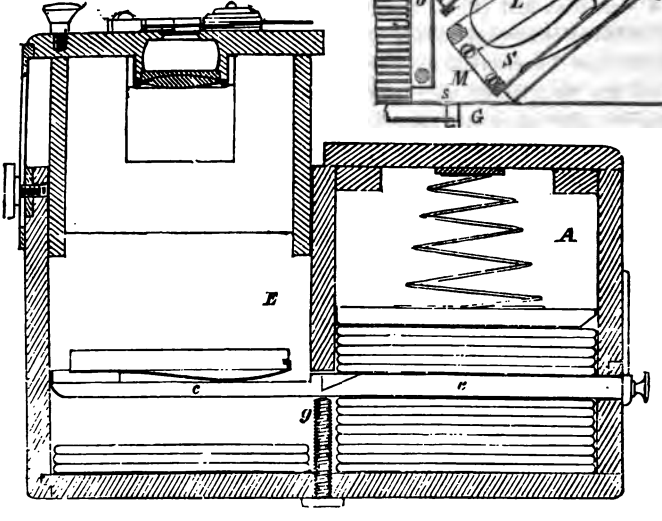


Fig. 195.



Von neuen Cameras mit doppeltem Plattenmagazin ist zunächst diejenige von Möller (D. P. 60262) zu erwähnen, Fig. 195. In derselben werden

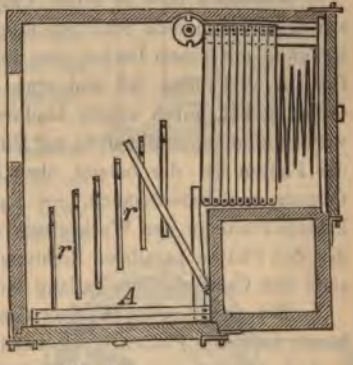
[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 553.

die Platten aus dem Vorratsraum *A* mittelst Schieber *c* an die Belichtungsstelle geschoben; beim Zurückgehen des Schiebers werden sie hier festgehalten und gelangen in den hinter dem Schieber liegenden Teil von *E*. Ist dieser gefüllt, so lässt man den Plattenstapel nach Entfernen der Schraube *g* in den hinter dem Schieber gelegenen Raum von *A* übertreten.

Zwei Cameras, bei welchen das gleiche Princip der Auswechselung benutzt ist, sind durch D. P. 55653 (Luce) und D. P. 60196 (Collis) geschützt. Die in Nuten eingeschobenen Platten ruhen bei ersterer auf dem Objectivrohr. Wird dieses um eine Nutenstärke herausgeschraubt, so gleitet immer die nächste Platte in die Expositionsstellung. — Bei der zweiten Camera wird das doppelte Plattenmagazin um eine Nutenstärke vom Objectiv zurückgezogen, so dass die fest mit dem Objectivbrett verbundene Scheidewand zwischen den beiden Magazinräumen um ebenso viel aus demselben herausrückt, wodurch in gleicher Weise wie oben ein Heruntergleiten der folgenden Platte veranlasst wird. — In der höchst umständlich zu handhabenden Camera von Wandrowsky (D. P. 57581) befindet sich jede Platte bei der Exposition in einer bestimmten Nute, in welche vorher die Visirscheibe behufs Einstellung eingeschoben gewesen ist.

Bei Lumière's Camera (D. P. 55519), Fig. 196, wird die belichtete Platte vornüber geneigt und fällt in einen tiefer gelegenen Stapelraum *A*. Die Geschwindigkeit des Falles wird durch federnde Stufen *r*, welche an den Seitenwänden angebracht sind, verringert. Das Gleiche ist bei der Krügener'schen Camera (D. P. 57161) der Fall. In dieser ist noch eine Vorrichtung zur Verhinderung einer mehrmaligen Belichtung derselben Platte angebracht.

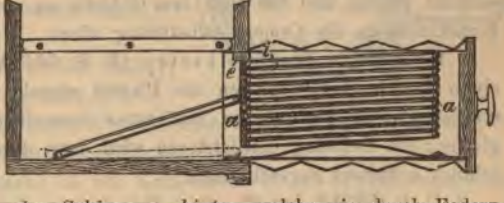
Fig. 196.



Eine Abänderung der Stein'schen Camera des D. P. 49888[2]) ist im D. P. 57532 angegeben.

Krügener's Wechselvorrichtung (D. P. 57137) besteht aus einem Plattenbehälter *a*, Fig. 197, welcher beim Herausziehen aus der Camera von einem blasebalgartig gefalteten Stoff umgeben ist. Beim Herausziehen wird die belichtete Platte von der Schiene *e*, hinter welche sie durch Federn gedrängt war, zurückgehalten, fällt auf den Boden der mit dem Objectiv

Fig. 197.

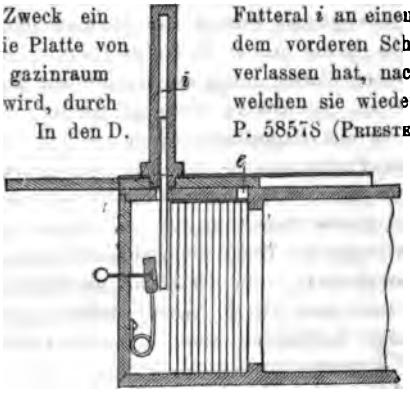


[1]) Techn.-chem. Jahrb. 12, 520.

nach oben gerichteten Camera und schiebt sich beim Einführen des Plattenbehälters *a* als hinerste in diesen hinein.

Bei einer ganzen Reihe von Magazin-Cameras wird die auszuwechselnde Platte in einen abgetrennten Raum und dann an eine andere Stelle des Magazins befördert. Wünsche (D. P. 57138) bringt zu diesem Zweck ein Futteral *i* an einem Gleitdeckel *e* an, mittelst dessen die Platte von dem vorderen Schlitz, durch welchen sie den Magazinraum verlassen hat, nach dem hinteren Schlitz befördert wird, durch welchen sie wieder in das Magazin eintritt. In den D. P. 58578 (Priester), 58158 (Staehle) und 60776 (Schaye) sind Vorrichtungen angegeben, bei denen die beiden Schlitze durch einen lichtdichten Sack überdeckt sind, in welchen die Platten durch Greifvorrichtungen gehoben werden bezw. durch ihre Schwere hineingleiten, um dann von Hand durch den zweiten Schlitz wieder in das Magazin eingeführt zu werden.

Fig. 198.



Krügener lässt in seiner Camera (D. P. 58183) auch das Stück Wand zwischen den beiden Schlitzen fort und überdeckt die so entstehende breite Oeffnung mit einem Deckel, der durch einen zusammenlegbaren Balg mit der Camera verbunden ist und eine mit einem gefalteten Leder überzogene Oeffnung hat, durch welche hindurch die Platten mit den Fingern ergriffen werden können. — Ebenfalls mit Hülfe eines Sackes erfolgt die Auswechselung der Platten bei der bereits oben (S. 515) aufgeführten zusammenlegbaren Camera von Langenbruch. — Fichtner (D. P. 60258) befördert die belichtete Platte in den Wechselsack durch einen Jalousieschieber, welcher aus der den Platten parallelen Richtung rechtwinklig umbiegt und an der Unterseite des Camerabodens entlang läuft.

Bei der Schneider'schen Camera (D. P. 60536) schiebt sich ein Gehäuse über den Plattenstapel, welches die belichtete Platte mit herausnimmt und als hinterste wieder einführt. Das ganze Magazin kann aus der Camera entfernt werden und hat nach dem Objectiv zu eine Thür, welche sich beim Einschieben in die Camera selbstthätig öffnet.

Engelhorn's Wechselkasten (D. P. 58311) hat in der Bodenplatte einen Schlitz, über welchen die Platten einzeln gebracht werden können, und durch welchen sie in die unter demselben eingeschobene Cassette gleiten; die Oeffnung der letzteren wird dann durch einen hahnartigen Verschluss lichtdicht abgeschlossen.

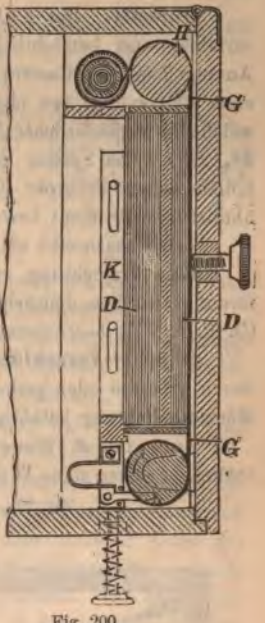
D. P. 58313 betrifft eine Abänderung der Zählvorrichtung von Haake & Albers[1]) für die ausgewechselten Platten.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **12**, 520.

b) Magazincamera und Wechselcassette für Films. Bei Schreiner's Wechselcassette (D. P. 58749) werden die Films unter dem Schutz eines lichtdichten Deckels mit Aermel von Hand aus dem Magazin hinter eine Glasplatte transportirt, an welche sie durch eine eigene Vorrichtung angepresst werden. Vor der Glasplatte befindet sich der Belichtungsschieber.

Wier (D. P. 56707) führt die belichtete Film *D*, nachdem sie durch Schieber *K* dem endlosen Band *G* zugeführt ist, über die Rolle *H* nach der Rückseite des Magazins, Fig. 199.

Fig. 199.

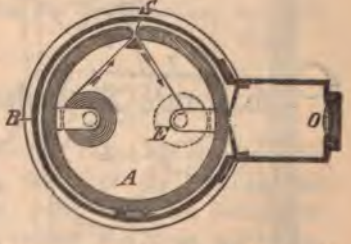


Von Tschiersky ist eine Cassette construirt (D. P. 59384), bei welcher die Ueberführung der Film durch einen von der einen zur anderen Seite herumlaufenden Jalousieschieber bewirkt wird.

Greene's Apparat für Negativband (D. P. 56503) ist hauptsächlich für Serienaufnahmen bestimmt. Das Negativband wird durch eine intermittirend bewegte Walze stückweise vorgeschoben, während in den Zwischenräumen der Objectivverschluss ausgelöst wird. — In der Whitney'schen Camera (D. P. 56697) ist in einem besonderen Raum eine Schneidevorrichtung für das Negativband angebracht. — Bei der Reitzner schen Camera (D. P. 59390) bewegt sich der Rouleauverschluss unmittelbar vor dem Negativband.

Bei der Panorama-Camera von Dedreux (D. P. 56515) ist das Objectivgehäuse *O* an einem mittelst eines Getriebes drehbaren Hohlcylinder *B* befestigt. In letzterem ist ein mit einem Längsschlitz *S* versehener feststehender Hohlcylinder *A* angeordnet, über den das lichtempfindliche Papier gelegt wird. Die Auswechselung der Schicht wird durch Drehen der Rolle *E* bewirkt, welche das belichtete Stück derselben aufnimmt.

Fig. 200.



Pinkernelle (D. P. 55660) hat einen Apparat mit schwingender, hinten in einen Schlitz auslaufender Objectivhülse construirt. Die Drehung der letzteren wird mittelst eines Federgehäuses bewirkt.

Ein Serien-Apparat ist von Kohlrausch (D. P. 57133) angegeben; auf einer um eine wagerechte Achse drehbaren Scheibe ist eine Anzahl gleicher Cameras im Kreise herum angeordnet, welche nach einander an einem Beleuchtungsschlitz vorüber gedreht werden.

Von Geheim-Cameras in Gestalt verschiedener Gebrauchsgegenstände sind zu nennen eine solche in Gestalt eines Opernglases (D. P. 58874. Sanders), eine andere, welche in einem Hut untergebracht ist (D. P. 58870 Ickeli, Phot. Corr. **28**, 448) und eine, die unter einer Cravatte verborgen ist (D. P. 55443, Bloch). Bei dieser letzteren werden die Platten mittelst einer endlosen Kette nach einander unter eine Feder geführt, wo sie dem Objectiv gegenüber stehen, welches in der Tuchnadel untergebracht ist.

Objectiv. Das Teleobjectiv von Miethe gestattet, Aufnahmen in variabler und beträchtlicher Grösse aus weiten Entfernungen bei mässiger Auszugslänge der Camera herzustellen; dasselbe besteht aus der Combination einer Convexlinse von langer und einer Concavlinse von kurzer Brennweite, welche in veränderlicher Distanz mit einander verbunden sind (Phot. Mitt. **28**, 267). Das System ist im wesentlichen übereinstimmend mit einem holländischen Fernrohr (Opernglas) mit herausgezogenem Ocular. — Ein ähnliches Instrument beschreibt Dallmeyer (Phot. News **36**, 4).

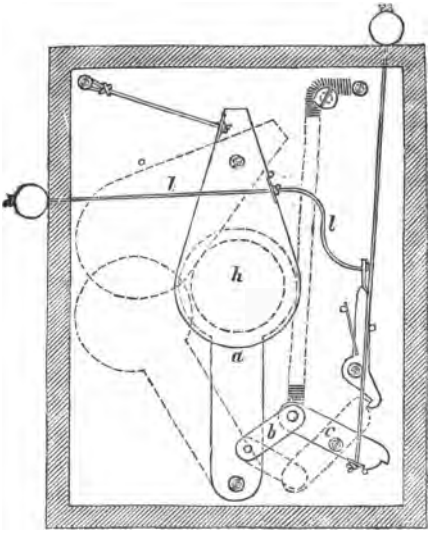
Zeiss beschreibt ein Doppelobjectiv im D. P. 56109.

Eine Vorrichtung zum Verstellen der Blendenöffnung und der Entfernung zwischen den beiden Linsen eines Doppelobjectivs ist von Gundlach (D. P. 59271) beschrieben.

Objectiv-Verschlüsse. Einen einfachen Schieber-Verschluss, welcher durch grössere oder geringere Ausdehnung eines Blasebalges für Zeit- bezw. Momentbelichtung bethätigt wird, hat Meyer im D. P. 55342 angegeben.

Schippang & Wehenkel beschreiben einen rotirenden Scheibenverschluss, welcher seine Drehung von einer auf seiner Achse befestigten Spiralfeder empfängt, welche seitlich umgebogen ist und von aussen gespannt werden kann (D. P. 58097).

Fig. 201.



Ein rotirender Verschluss mit zwei auf einer Achse befestigten Scheiben, welche je nach der beabsichtigten Belichtungsdauer unter verschiedenen Winkeln gegen einander eingestellt werden können, ist von Möller im D. P. 60262 erläutert.

Wünsche (D. P. 55452) hat einen Verschluss (Fig. 201) angegeben, bei welchem der Verschlussplatte *a* mittelst eines Kniehebels *b c* eine hin- und hergehende Bewegung erteilt wird. Die Objectivöffnung ist ständig durch eine Deckplatte *h*

geschlossen, welche nur bei der Auslösung des Verschlusses mittelst Schnur *l* von dieser seitwärts gestellt wird.

Zwei Verschlüsse mit doppelten Scheiben, welche sich in der Antriebsvorrichtung von einander unterscheiden, hat Rosenmüller (D. P. 61089 u. 61090) construirt. Andere Verschlüsse mit doppelten Scheiben oder Klappen rühren von Schneider (D. P. 56923), Kessler (D. P. 59394) und Zopf (D. P. 59752) her.

Ausserdem ist noch ein Rouleau-Verschluss von Kessler (D. P. 59743) und derjenige von Selwig (D. P. 56895) zu nennen, welcher letztere aus einem in sich verschiebbaren, von vier Verschlussblechen *a b c d* zusammengesetzten Gelenkviereck besteht, dessen Verbindungsstifte *ABCD* paarweise derart geführt werden, dass die Führungslinien sich in der Achse des Objectivs rechtwinklig schneiden.

Fig. 202.

Visirscheibe. White empfiehlt bei Landschaftsaufnahmen die Anwendung blauer Visirscheiben, um das Bild beim Einstellen monochrom zu sehen (Yearbook of Phot. 1891, 90).

Verschiedenes. D. P. 60765 (Meyer) betrifft ein einfüssiges Stockstativ. — Photographie-Automaten wurden von Bernitt (D. P. 58613) und The automatic photograph Co. (D. P. 59302) construirt.

Donisthorpe und Croft haben eine Vorrichtung zur Erzeugung und Vorführung von Augenblicksbildern angegeben (D. P. 58166).

Ein Verfahren, Gegenstände mit Hülfe der Photographie plastisch abzubilden, ist von Pötschke (D. P. 60807) beschrieben. Bei demselben werden Silhouetten-Aufnahmen von dem schrittweise um eine verticale Achse gedrehten und durch eine Lichtquelle und eine zwischengestellte verticale Blende nur zur Hälfte beleuchteten Gegenstand gemacht. Die erhaltenen Silhouetten werden ausgeschnitten, in einem Gestell in der richtigen Reihenfolge zusammengestellt, und alsdann werden die Zwischenräume mit leicht formbarem Material ausgefüllt. A. Beer.

XXXIX. Leim und andere Klebmittel.

Ein von Heyne in Landshut angegebenes Trockenverfahren für Leim- und Gelatinelösungen besteht darin, dass man die Lösungen mit Benzin, Terpentinöl oder anderen flüchtigen, gegen Leim und Gelatine indifferenten, über 100° siedenden Stoffen versetzt und dann auf heissen Flächen, Walzen oder dergl. trocknet. Die Mischung verliert zunächst den grössten Teil des Wassers; beim weiteren Erwärmen der zurückbleibenden zähen Masse verwandelt sich das Zusatzmittel in Dampf, der eine schnelle Austreibung der letzten Reste Wasser bewirkt. Die zähe Masse wird nicht nur vollkommen trocken, sondern auch in einen porösen pulvrigen Zustand übergeführt (D. P. 57706).

Beseler in Worms stellt ein Klebmittel aus Carragheenschleim her. Carragheenmoos wird in Wasser unter Zusatz von kohlensaurem Kali gekocht, die entstandene Lösung eingedampft, filtrirt und dem Filtrat erwärmtes Natronwasserglas, Candis und Glycerin beigemengt. Der Klebstoff bildet eine klare, geruchlose, haltbare Flüssigkeit (D. P. 61703).

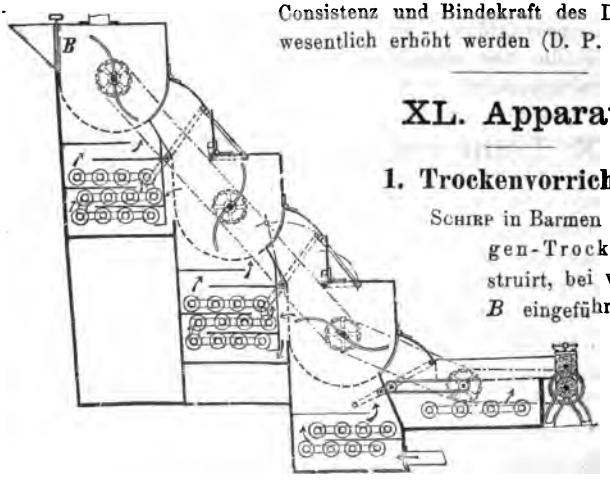
Niemöller in Gütersloh stellt einen Klebstoff aus den Kernen des Johannisbrots her. Die klebstoffhaltige Schicht wird von Kernschalen und dem mehligen Teil getrennt, indem nach dem Entschälen der trockenen oder aufgeweichten Kerne der Kerninhalt zerkleinert und einem Sichtverfahren unterworfen wird (D. P. 60251).

Ein speciell für die Verbindung von Holzgegenständen unter Hitze und Druck wasserdichtes Bindemittel wird nach Pick in Wien erhalten, wenn mit Kalk gelöstem Caseïnkitt Wasserglas zugesetzt wird. Die Menge besitzt die Vorzüge: nicht vorzeitig zu gerinnen, sich beliebig mit Wasser verdünnen zu lassen, nach dem Eintrocknen auf dem Holz noch seine Klebfähigkeit zu behalten und endlich, durch Anwendung von Hitze und Druck eine wasserdichte Verbindung zu ergeben (D. P. 60156).

Saxl u. Oberländer in Wien stellen einen wasserbeständigen Klebstoff aus Celluloselauge her, welche mit der Lösung einer Proteïnsubstanz (Chondrin, Glutin, Leim, Blut, Albumin, Caseïn, Fibrin) vermischt wird, worauf dem Gemisch verdünnte Schwefelsäure oder Alaun oder Ferrosulfat zugesetzt wird (D. P. 63042).

Ein von Eiseler in Charkow angegebenes Dichtungsmittel besteht aus Steinkohlenteer und einem Zuschlage von Knochenkohle, welcher je nach dem gewünschten Grade der Formbarkeit mehr oder minder gross gewählt und unter Druck und event. mit Beigabe von Gespinnstfasern mit dem Teer vereinigt wird. Durch die Knochenkohle soll die Consistenz und Bindekraft des Dichtungsmittels wesentlich erhöht werden (D. P. 59244).

Fig. 203.



XL. Apparate.

1. Trockenvorrichtungen.

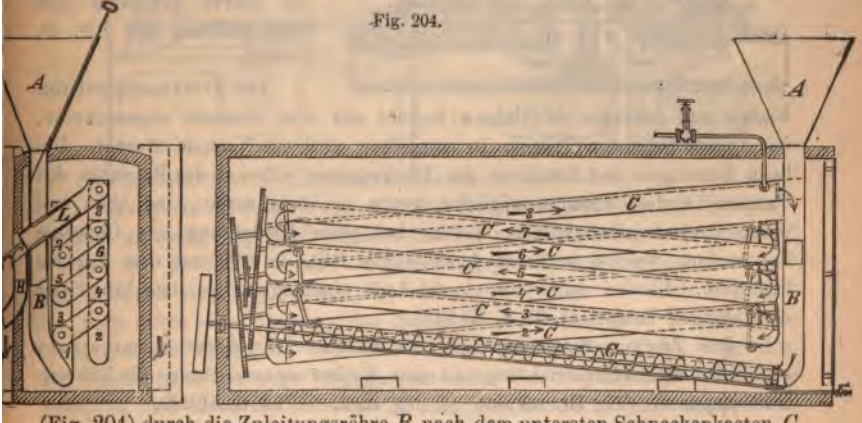
Schirp in Barmen hat einen Etagen-Trockenofen construirt, bei welchem das bei *B* eingeführte Trockengut sich von oben nach unten durch die einzelnen, mit Wendeflügeln

und einem Heizsystem ausgestatteten Etagen des Ofens bewegt, während ihm entgegen die von den Heizkörpern erwärmte Luft strömt. Letztere ist so geleitet, dass sie erwärmt dem Heizsystem der nächst höheren Etage zugeführt wird, wo sie durch weitere Wärmeaufnahme befähigt wird, mehr Feuchtigkeit aufzunehmen (D. P. 57514).

Salomon hat seinen Apparat zum Trocknen und Rösten[1]) dahin abgeändert, dass die Heizgase der Feuerung, anstatt direct nach dem Innern der Rösttrommel geführt zu werden, von aussen in abschliessbaren Rohrleitungen durch Wärmeausstralung und dann direct auf das Röstgut in der Trommel einwirken, um schliesslich nach einem gemeinsamen Abzug abgesogen zu werden (Zus. D. P. 57210).

Der Trocken-Apparat von Kleemann in Obertürkheim besteht aus einer Anzahl schräg gelagerter, unter sich verbundener, mit Mantelheizung versehener Kasten *C*, welche derart über einander angeordnet sind, dass das obere Ende jedes untern Kastens höher liegt als das untere Ende des zunächst darüber liegenden Kastens. Das durch den mittelst Schiebers abschliessbaren Trichter *A* eingeführte Material fällt bei gehobenem Schieber *L*

Fig. 204.



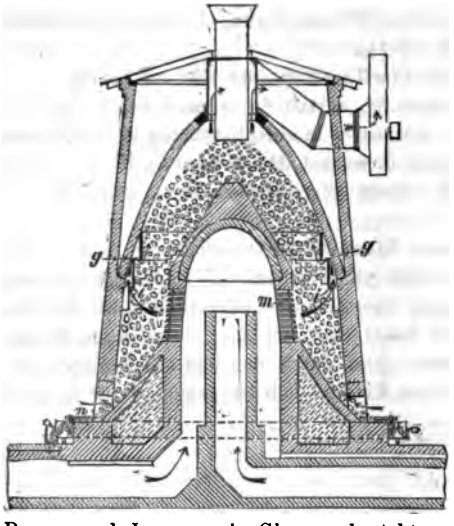
(Fig. 204) durch die Zuleitungsröhre *B* nach dem untersten Schneckenkasten *C* No. 1, wird von dessen Schnecke erfasst und dem Schneckenkasten No. 2 zugeführt, und so fort bis No. 8. Von hier fällt das Trockengut bei entsprechender Stellung entweder in den untersten Schneckenkasten herab und beginnt seinen Lauf durch den Apparat von neuem, oder es verlässt denselben, wenn die Oeffnung des Schiebers *L* sich unmittelbar über der Röhre *H* befindet (D. P. 57206).

Bei der von Smidth & Co. in Kopenhagen angegebenen Vorrichtung, Fig. 205, wird das in dem Trockenschacht niedersinkende Material getrocknet, indem von einem Exhaustor heisse Luft durch Düsen *m* und Aussenluft an der Austrittsstelle des Trockengutes durch letzteres gesaugt wird. Um nun

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 12, 527.

eine gründliche Mischung der beiden Luftarten zu erzielen, sind Blechringe im Schacht angeordnet, welche neben der Schachtwandung einen Ringcanal *i* mit oberer Ringöffnung *g* aussparen, um die aus den Düsen *m* austretende Heissluft zu zwingen, teilweise quer durch die Schachtfüllung nach Raum *i* zu strömen, nach Passiren desselben aber aufs neue in die Schachtfüllung einzutreten. Von hier aus steigt sie, gemischt mit der zu dem gleichen Wege durch den Ringcanal genötigten, vorher mit der Wärme des Trockengutes beladenen Aussenluft durch die oberen Schichten der Schachtfüllung auf (D. P. 57198).

Fig. 205.



Der Trockenapparat von Brown und Johnston in Glasgow besteht aus über einander angeordneten, mit Dampf geheizten Trögen. In demselben wird ein Vacuum erzeugt. Um beim Zubringen und Auslassen des Trockengutes während des Betriebes das Vacuum in dem Apparat möglichst wenig zu beeinflussen, sind oben und unten conische Hahnkörper, welche bei jeder Umdrehung das Quantum Trockengut, welches in deren Aushölungen fällt, in oder aus dem Apparat befördern. Hierbei kann nur soviel Luft eindringen, als dem Inhalt der Aushölungen entspricht (D. P. 55547).

Die Zeitzer Eisengiesserei und Maschinenbau-Actien-Gesellschaft beschreibt eine Füllvorrichtung und eine Entleerungsvorrichtung für Röhrentrockenapparate (für Braunkohle) in den D. P. 56798 u. 58220.

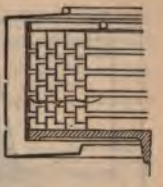
Die Maschinenbau-Actien-Gesellschaft vorm. Beck & Henkel in Kassel giebt ein Verfahren zum Eintrocknen von Blut und dergl. an, bei welchem gleichzeitig mit der Einwirkung von Wärme über das Blut ein Luftstrom derart geleitet wird, dass er abwechselnd mit der Oberfläche der Flüssigkeit und der von dem Wärmemittel erhitzten Fläche in innige Berührung tritt. Ueber einander angeordnete Heizkästen nehmen die das Trockengut enthaltenden Schalen auf. Die Ablenkung des Luftstromes erfolgt durch zweckmässig geneigte Bleche (D. P. 60866).

2. Centrifugen.

C. G. Haubold jr. in Chemnitz i. S. hat eine Schleudermaschine zum *Mischen* und Vereinigen verschiedenartiger Stoffe construirt. Der rotirende

Kessel erhält Einlagen, z. B. die concentrischen Ringe (Fig. 206) oder Zargen, welche durchlöchert sind, so dass das gesammte Schleudergut durch dieselben getrieben wird und sich dabei fortwährend brechen und schlagen muss (D. P. 58962).

Fig. 206.



Derselbe Erf. beschreibt im D. P. 60929 eine Centrifuge (Fig. 207), bei welcher die Oeffnungen *l* zum Entleeren des Schleudergutes nach unten dicht an die Zarge *c* gelegt werden. Der innere Ring *r* der Ablaufrinne *s* erhält einen Durchmesser, welcher mindestens eben so gross, besser noch grösser ist wie derjenige der Zarge *c*. Um zu verhindern, dass auch ein Teil der ausgeschleuderten Flüssigkeit mit nach unten läuft, ist ein Ring *u* angeordnet, welcher die äussere Kante des Ablaufringes *r* überragt. Die ausgeschleuderte Flüssigkeit wird in die Rinne *s* geleitet.

Fig. 207.

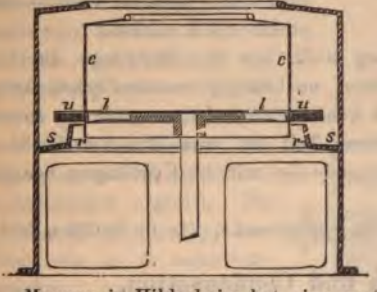
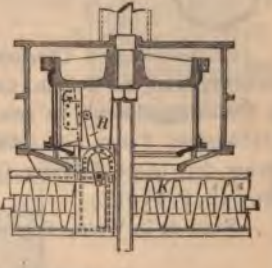


Fig. 208.



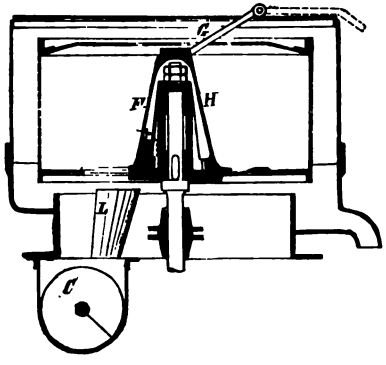
Merker in Hildesheim hat eine continuirliche Centrifuge mit Selbstentleerung erfunden (Fig. 208), welche besonders in der Zuckerindustrie gebraucht werden soll (S. 223). Sobald die Trennung des Syrups von den innerhalb der Trommel zurückbleibenden Krystallen zur Genüge vor sich gegangen ist, wird durch die Bewegung des Hebels *H* das Schälmesser *G* allmälig in die gegen die Peripherie des Mantels lagernde Zuckerschicht eingeführt. Der Zucker wird hierdurch entgegengesetzt der Centrifugalkraft in den Trog *J* geworfen und durch die Schnecke *K* nach dem Bestimmungsort transportirt. Nach geschehener Entleerung der Trommel wird durch Rückwärtsbewegung des Hebels *H* das Schälmesser zurückgezogen (D. P. 60934).

Um die Schleudertrommel leicht entleeren zu können, richtet Heine in Viersen dieselbe umkippbar ein. Dieselbe ist auf einer mit der Achse fest verbundenen Scheibe lösbar gekuppelt und kann durch eine seitlich im Schutzmantel der Centrifuge befindliche Tür herausgenommen werden (D. P. 57496).

Damit die Entleerung der Trommel (Fig. 209) in die Transportschnecke *C* erfolge, bringt die Hallesche Maschinenfabrik und Eisengiesserei R. Riedel eine Haube *H* auf dem Boden der Trommel an. Diese bildet mit ihrer flachen Krempe einen Drehschieber, der nur einen Entleerungsausschnitt trägt und um den Conus in der Mitte der Trommel drehbar ist. Mit dem Schlüssel *G* wird die Haube, wenn die Schleuder entleert werden soll, so

festgelegt, dass der Entleerungsausschnitt der Krempe sich unverrückbar fest über der Schurre *L* befindet. Nachdem dies geschehen, wird die lose gebliebene Trommel mit der Hand so gedreht, dass der Reihe nach die drei Löcher im Boden der Trommel unter den Ausschnitt der Haube kommen. Bei jeder $^1/_6$ Drehung legt sich die Schnappfeder *F* in einen der sechs Einschnitte eines Ringes im Innern der Haube, zu dem Zweck, Haube und Trommel selbstthätig in denjenigen Stellen zusammenzuhalten, in welchen der Entleerungsausschnitt der Haube über einem Loch im Trommelboden steht. (D. P. 60744.)

Fig. 209.



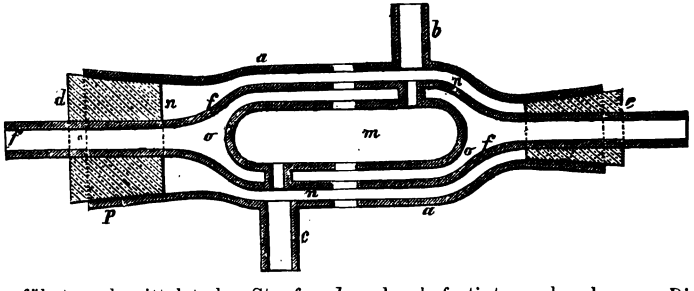
Fr. Gebauer in Charlottenburg stellt, um die Centrifuge direct mit Frictionsantrieb zu treiben und dabei unabhängig von den Schwankungen des Centrifugenkessels zu sein, die Centrifugalspindel aus zwei von einander unabhängigen Teilen her. Der untere Teil hat eine Mitnehmerbüchse, in welcher der obere Teil der Centrifugenwelle mittelst Kugellagers beweglich ruht. (D. P. 57511.)

Stehlik in Wien. Schleuder für Filtrirzwecke. (D. P. 51678 u. 56887.)

3. Destillation und Condensation.

Greiner in Stützerbach stellt Kühler mit Aussen- und Innenkühlung her. (D. P. 59515.) Das äussere Kühlrohr *a* ist an einem Ende, bei *p*, mit weiter Oeffnung versehen, so dass von dieser Seite aus das Rohr *f*

Fig. 210.

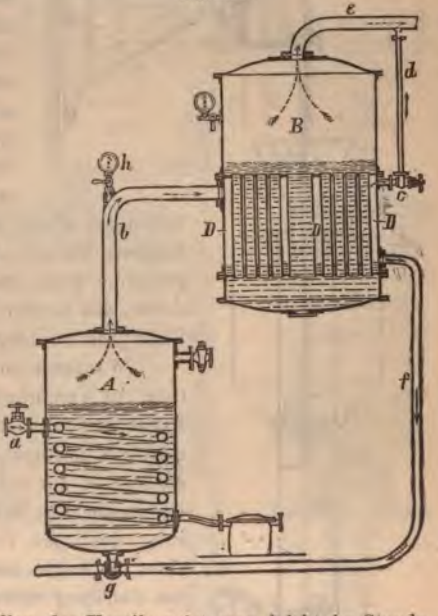


eingeführt und mittelst der Stopfen *d* und *e* befestigt werden kann. Dieses innere Rohr *f* ist bei *o* erweitert und umschliesst den inneren Kühlkörper *m*. Tritt nun bei *b* das Kühlwasser ein, so erfüllt es die Räume *n* und *m*, so dass die das Rohr *f* passirenden Gase oder Flüssigkeiten an zwei Seiten gekühlt werden. Bei *c* fliesst das Kühlwasser ab.

Der von Propfe angegebene Destillationsapparat für Teere und Mineralöle[1]) soll nach dem Zus. P. 56221 auch zur Fractionirung der Destillate, nach 56222 zur Destillation von Flüssigkeiten aller Art dienen.

C. Heckmann in Berlin baut folgenden Vacuum-Verdampfapparat. In dem Gefäss *A*, welches zum Teil mit Wasser gefüllt ist, ist eine Dampfschlange angeordnet, in welche durch das Ventil *a* beliebig hochgespannter Dampf eingelassen wird. Die aus dem Gefäss *A* sich entwickelnden Dämpfe treten durch das Rohr *b* in die Heizkammer *D* des zur Concentration benutzten Verdampfapparates *B*. Die Dampfkammer ist durch das Ventil *c* und das Rohr *d* mit dem Rohre *e* verbunden, welches zur Luftpumpe führt. Durch Oeffnen dieses Ventils wird zunächst alle Luft, welche in dem Gefässe *A* und in der Dampfkammer *D* sich befindet, abgesaugt und hierauf das Ventil *c* geschlossen. Der Verdampfapparat *B* wird durch die Luftpumpe evacuirt. Die aus *A* steigenden Dämpfe erwärmen die in *B* befindliche Flüssigkeit, condensiren sich und treten durch das Rohr *f* und den Hahn *g* wieder in das Gefäss *A* zurück, auf diese Weise immer einen Kreislauf beschreibend. Durch das richtige Einstellen des Ventils *a* ist man leicht im Stande, die Dampfspannung und damit die Temperatur der aus *A* austretenden Dämpfe auf einer beliebigen Höhe zu halten, welche an dem Vacuummeter *h* immer sichtbar ist. Auf diese Weise kann man die Temperatur des Heizmittels so reguliren, dass dieselbe stets unterhalb derjenigen Temperatur erhalten werden kann, bei welcher die zu verdampfende Flüssigkeit einer Veränderung (Anbrennen, Zersetzen) ausgesetzt ist. (D. P. 60588.)

Fig. 211.



Langen und Hundhausen in Grevenbroich, Kammerapparat für Heiz-, Kühl- oder Condensationszwecke. (D. P. 58501 und 58504.)

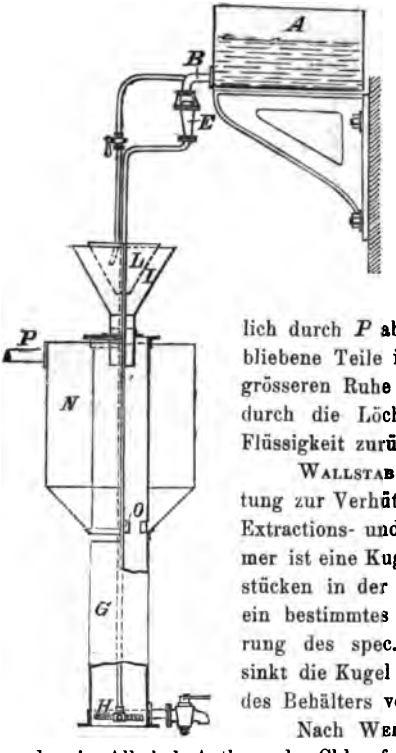
4. Extraction und Filtration.

Maschinenbau-Anstalt Humboldt in Kalk. Auslauge- und Löseapparat (Fig. 212). In dem Gefäss *I* mit dem eingesetzten Korb *L* befinden sich die aufzuweichenden, bezw. aufzulösenden Substanzen, die von Wasser

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 225.

aus dem Reservoir *A* durchspült werden. Aus letzterem führt ein, mit der luftsaugenden Trompe *E* versehenes Rohr *B* bis auf den Boden des eigentlichen Lösungsgefässes *G*, das in seinem oberen Teile von einem weiteren Gefässe *N* umgeben ist und mit diesem durch die Löcher *O* communicirt. Die durch Trompe *E* mitgerissene Luft tritt aus dem durchlochten Rohr *H* aus und steigt im Gefäss *G* empor, sodass in diesem die aus *I* herabfallenden Teilchen der zu lösenden Substanz in steter Bewegung erhalten werden. Die hierdurch entstehende Lösung tritt durch die Löcher *O* in das weitere Gefäss *N* und läuft schliesslich durch *P* ab, während etwa noch ungelöst gebliebene Teile in dem weiteren Rohr *N*, wegen der grösseren Ruhe der Flüssigkeit, sich absetzen und durch die Löcher *O* von neuem in die bewegte Flüssigkeit zurückgelangen. (D. P. 59229.)

Fig. 212.



Wallstab in Wanzleben. Schwimmervorrichtung zur Verhütung des Austritts von Lösungen aus Extractions- und ähnlichen Apparaten. Der Schwimmer ist eine Kugel, die durch Einlegen von Gewichtsstücken in der ein Gefäss füllenden Flüssigkeit auf ein bestimmtes Niveau einstellbar ist. Bei Aenderung des spec. Gew. der Flüssigkeit steigt oder sinkt die Kugel und kann dabei die Austrittsöffnung des Behälters verschliessen. (D. P. 61440.)

Nach Weitenkampff in Berlin (D. P. 57393) werden in Alkohol, Aether oder Chloroform gelöste Stoffe ohne Verdampfung des Lösungsmittels dadurch abgeschieden, dass die Lösungen stark abgekühlt und gleichzeitig bei einem constanten Druck von 3 Atm. mit Kohlensäure gesättigt werden. Der Apparat besteht aus einem aufrechtstehenden Cylinder mit conischem Boden, in welchem die Lösungen durch auf- und abgeführte Rohre mit flüssiger bezw. vergasender Kohlensäure gekühlt und imprägnirt werden. Die über der Flüssigkeit angesammelte Kohlensäure wird mittelst einer Saug- und Druckpumpe entsprechend dem im Apparate herrschenden Druck abgeführt.

Die Prinz-Carlshütte Grauel, Hensel & Co. in Rothenburg a. Saale baut ein geschlossenes Filter, dessen Siebeinsätze während der Filtration auswechselbar sind. Zwei Bolzen oder Bolzensysteme sind so durch zweiarmige Hebel verbunden, dass der eine Bolzen in den Filterraum eintritt, wenn der andere herausgezogen wird. Die Siebeinsätze ruhen auf den in

den Filterraum eingeschobenen Bolzen. Werden nun die unteren Bolzen nach Oeffnung eines Schiebers zurückgezogen, so fällt das unterste Sieb in einen unter dem Filtercylinder befindlichen Raum, die übrigen Siebe ruhen auf den oberen Bolzen. Durch darauffolgendes Herausschieben der oberen und dadurch bewirktes Hereinschieben der unteren Bolzen fallen die Siebe auf die letzteren, und ein neuer Einsatz kann oben eingelegt werden. (D. P. 58881.)

Das Asbestfilter von Fr. Breyer in Wien besteht aus einem Behälter *d*, in welchem mit Asbestfilz überzogene, flache poröswandige Hohlkörper *e* aufrecht stehend und in gewisser Anzahl derartig eingeschlossen sind, dass ihre Oberenden mit einem gemeinschaftlichen Entluftungsrohre *f* und ihre Unterenden mit einem gemeinschaftlichen Abflussrohre *g* in Verbindung stehen. Der Behälter *d* kann sowol mit einer Leitung für die zu filtrirende Flüssigkeit als auch mit einem Schlammkanale und einem Behälter in Verbindung gesetzt werden, der eine Asbestemulsion enthält. Durch geeignete Vorrichtung wird diese Emulsion auf die Hohlkörper *e* unter einem Druck von $1^1/_2$ Atmosphären gepresst, so dass sich auf ihnen eine Asbestschicht ablagert. Nachdem die überschüssige Asbestemulsion abgelassen worden ist, wird die abgesetzte Schicht eine halbe Stunde lang durch auf 150° erhitzte Luft sterilisirt und ist dann gebrauchsfertig (D. P. 57962).

Fig. 213.

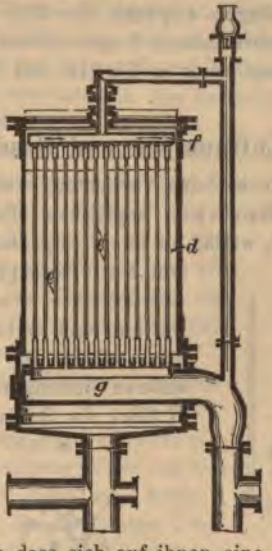


Fig. 214.

Heuser und Raydt bedecken bei ihrem Filter D. P. 54137[1]) die senkrecht stehenden, radial angeordnelen Filterplatten von aussen durch Anschwemmen mit einer Faserstoffschicht. Letztere kann auf die Weise abgelöst und erneuert werden, dass man das ganze Gehäuse und mit ihm die Filterplatten um die Mittelachse hin- und herschüttelt. (D. P. 60644.)

Weigel in Tetschen a. E. Filtrir-Vorrichtung. In einem geschlossenen Gefäss sind Siebmäntel concentrisch angeordnet und bilden auf diese Weise Filterkörper. In den Räumen zwischen den Filterkörpern sind gelochte Röhren angebracht, durch welche Luft eingeblasen werden kann. Hierdurch

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 563.

wird bei Beginn der Filtration das in das Gefäss eingebrachte faserförmige Filtermaterial (Papierfaser oder andere derartige Faserstoffe) gut aufgerührt, worauf sich dann beim Abfliessen des Wassers der Faserstoff auf den Sieben gleichmässig ablagert und so die Filterflächen bildet. (D. P. 58999).

Flader in Jöhstadt, Filtrirapparat. Eine Schraubenspindel drückt auf den Verstärkungskranz in der Mitte des Pressdeckels und damit auf die darunter ruhenden Filterböden. (D. P. 60659.)

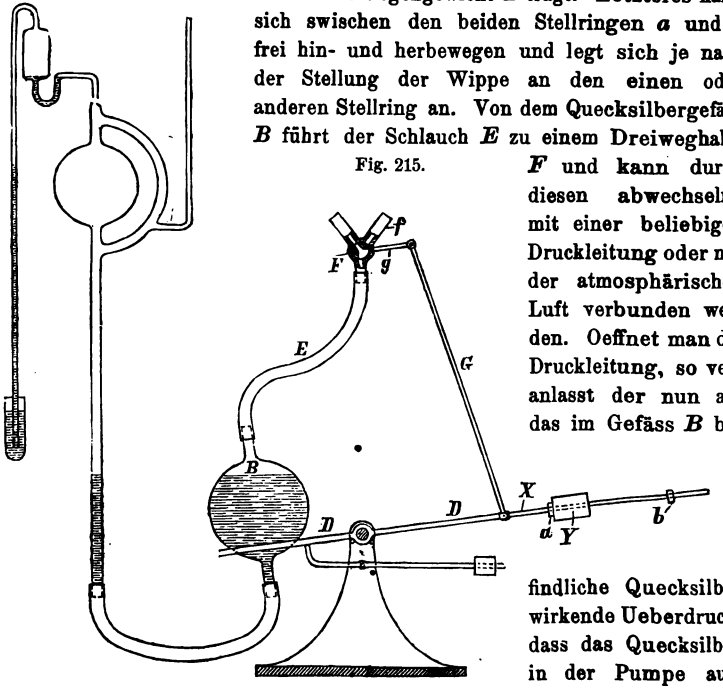
H. Lieberich in Winzingen. Abschluss an ringcylindrischen Filtrirkörpern (D. P. 58978). Stockheim in Mannheim. Filter mit in den Mantel verlegter Dichtung der Filterschicht (D. P. 60617).

Zeller in Eislingen empfiehlt für Klär- und Filtrirzwecke (auch als Farbe und Appreturbestandteil) Posidonienschiefer, welcher entzündet und, sobald die ganze Masse in Glut ist, mit Wasser abgelöscht worden ist (D. P. 57336).

5. Luftpumpen und Gasdruckmesser.

Raps in Berlin hat eine Vorrichtung zum selbstthätigen Betriebe von Quecksilber-Luftpumpen angegeben. Der Quecksilberbehälter *B* ruht auf einer Wippe *D*, welche an ihrem entgegengesetzten Theil einen Hebelarm *X* mit Gegengewicht *Y* trägt. Letzteres kann sich swischen den beiden Stellringen *a* und *b* frei hin- und herbewegen und legt sich je nach der Stellung der Wippe an den einen oder anderen Stellring an. Von dem Quecksilbergefäss *B* führt der Schlauch *E* zu einem Dreiweghahn *F* und kann durch diesen abwechselnd mit einer beliebigen Druckleitung oder mit der atmosphärischen Luft verbunden werden. Oeffnet man die Druckleitung, so veranlasst der nun auf das im Gefäss *B* befindliche Quecksilber wirkende Ueberdruck, dass das Quecksilber in der Pumpe auf-

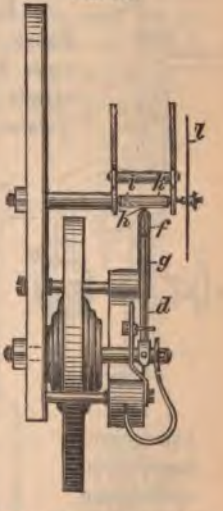
Fig. 215.



steigt. Ist die Pumpe gerade völlig mit Quecksilber gefüllt, so erlangt das am Stellring *a* anliegende Gegengewicht *Y* das Uebergewicht über das noch im Gefäss *B* vorhandene Quecksilber, und die Wippe *D* schlägt infolge dessen um. Da aber der Dreiweghahn *F* mit der Wippe *D* durch Vermittelung des Armes *g* und der Stange *G* verbunden ist, so wird gleichzeitig der Dreiweghahn umgestellt und der Behälter *B* durch den Rohransatz *f* mit der atmosphärischen Luft in Verbindung gebracht. Beim Umlegen der Wippe gleitet auch das Gegengewicht *Y* infolge seines Eigengewichts auf dem Hebelarm *X* bis gegen den Stellring *b*. Das in der Pumpe befindliche Quecksilber sinkt nun durch sein eigenes Gewicht in den Behälter *B* zurück, wodurch nunmehr das Quecksilbergefäss *B* das Uebergewicht über das am Stellring *b* anliegende Gegengewicht *Y* erhält, so dass die Wippe wieder umschlägt. Nach dem Wiederumschlagen der Wippe ist der Behälter *B* nun wieder mit der Druckleitung verbunden, weshalb sich das beschriebene Spiel nun einfach wiederholt. (D. P. 56243.)

Nach dem Zus. D. P. 58021 ist an der Wippe noch ein besonderer Hebel mit Laufgewicht zur Entlastung oder zum Ersatz des Gleitgewichts *Y* angebracht. Ferner ist zwischen Hahn *F* und Kugel *B* ein Expansionsgefäss eingeschaltet, wodurch erreicht wird, dass der obere Teil der Luftpumpenkugel sich nur allmälig mit Quecksilber füllt und beim Fallen des letzteren der auszupumpende Raum länger mit dem Vacuum in Verbindung bleibt.

Fig. 216.



Bornholdt und Glatz in Brooklyn. Vacuumpumpe (D. P. 60750).

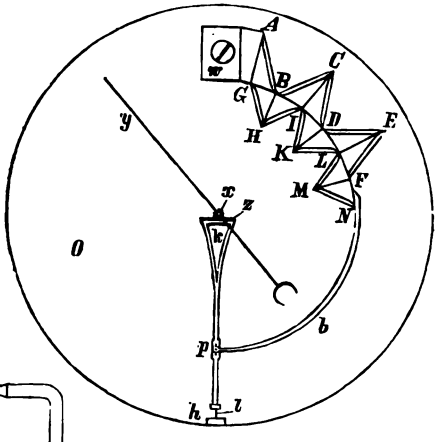
Dennert & Pape in Altona. Aneroïdbarometer (D. P. 59124). Der in bekannter Weise von dem Barometer bethätigte Hebel *d* trägt eine Hülse *g*, die durch die Feder *f* gegen die den Zeiger *l* tragende Spindel *k* gedrängt wird und mit ihrer Spitze *h* in eine schraubenförmige Nut *i* derselben eingreift. Infolge der auf- oder abwärts gehenden Bewegung des Hebels *d* muss die Spindel *k* und somit auch der Zeiger *l* eine Kreisbewegung ausführen und die betreffenden Luftdrucke anzeigen.

6. Thermometer.

Das Zeiger-Metallthermometer von C. Admiraal in Ryp besteht aus den Metallstreifen *AB*, *BC*, *CD*, *DE*, *EF* und *GH*, *HI*, *IK*, *KL*, *LM*, *MN* und ist an seinem einen Ende an einem Winkel *w* befestigt, welcher auf die Rückwand des Gehäuses *O* geschraubt ist; das andere Ende des Systems wirkt, indem es sich ausdehnt oder zusammenzieht, auf einen Bügel *b*, welcher seinerseits im Punkte *p* auf einen Hebel *hk* einwirkt. Das Ende *h* dieses Hebels ist durch einen dünnen Streifen Bandstahl *l* am

Gehäuse befestigt, während das andere Ende *k*, welches einen Zahnradsector *z* trägt, ein kleines Zahnrädchen *x* in Drehung versetzen kann. Auf der Achse dieses Zahnrädchens *x* ist der Zeiger *y* befestigt, welcher auf einer Scale die Temperatur anzeigt. Sobald nun das Metallstreifensystem durch die Einwirkung der Temperatur ausgedehnt bezw. zusammengezogen wird, wird auch der Hebel *hk* infolge seiner Verbindung mit dem System durch den Bügel *b* nach links bezw. nach rechts bewegt, so dass der Zeiger *y* infolge seiner Verbindung mit dem Hebel *hk* durch den Zahnradsector *z* und das Zahnrädchen *x* die Temperatur anzeigen. (D. P. 56865.)

Fig. 217.



Der elektrische Wärmemesser von Hartmann & Braun in Frankfurt a. M. beruht auf der Widerstandsänderung eines Elektricitätsleiters mit der Temperatur. Zwei Widerstände *W* und *R*, die gleichzeitig der zu messenden Temperatur ausgesetzt werden und beide möglichst aus demselben homogenen Metall bestehen, sind so geschaltet, dass für die Empfindlichkeit der Messung die Summe der Temperaturcoefficienten der beiden Leiter in Betracht kommt. In ganz ähnlicher Weise kann man auch unter Benutzung der Wheatstone'schen Brückenschaltung die Empfindlichkeit eines Widerstandsthermometers verdoppeln, wenn man nicht etwa zwei nebeneinanderliegende, sondern zwei einander gegenüberliegende Brückenzweige für das Thermometer in Anspruch nimmt (D. P. 56633).

Fig. 219.

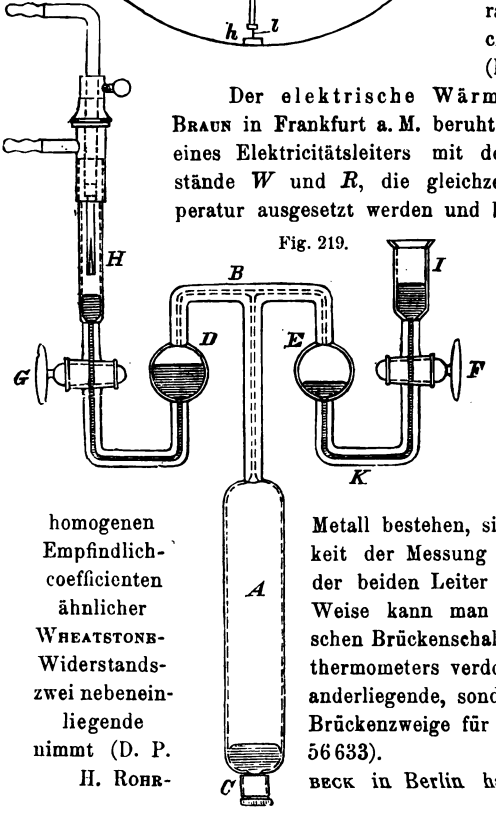
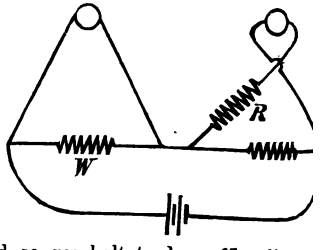


Fig. 218.

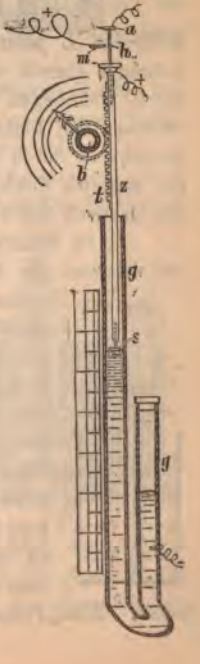


H. Rohrbeck in Berlin hat folgenden Wärmeregler

angegeben. In dem Gefäss *A* und dem T-Rohr *B* befindet sich die bei *CD* und *E* durch Quecksilber abgesperrte Flüssigkeit, die, wenn Hahn *F* geschlossen und Hahn *G* offen ist, bei *H* den Durchfluss des Gases absperren kann. Das genaue Einstellen auf eine bestimmte Temperatur findet bei geschlossenem Hahn *G* statt, während Hahn *F* offen und der Theil *A* der gewünschten Temperatur ausgesetzt ist. Die gerade nötige Flüssigkeitsmenge füllt sich dann von selbst ein, indem sie das Quecksilber in der Röhre *K* vor sich herschiebt und entweder aus Trichter *I* nach *B* oder umgekehrt tritt. Hat das Quecksilber die Röhre *K* ganz verlassen, so steigt die Flüssigkeit beim Uebergang des Capillarrohrs in das erweiterte Gefäss in Tropfen durch das Quecksilber (in *E* oder *I*) empor. (D. P. 58015.)

Hartl in Reichenberg i B. Differential-Dampfspannungsthermometer mit Fernmelder (D. P. 59682). Eine U-förmig gebogene, verschlossene Glasröhre ist an ihren Enden zu Kugeln erweitert und bis etwa zur halben Höhe mit Quecksilber gefüllt. Während über dem Quecksilber auf der einen Seite Luft abgesperrt ist, befindet sich auf der anderen Seite, auf dem Quecksilber schwimmend, ein Tropfen Alkohol oder Aether. Bei jeder Temperaturveränderung ändert sich die Spannung in dem mit gesättigten Dämpfen erfüllten Raume mehr als in dem mit Luft gefüllten. Es findet daher eine Verschiebung des Quecksilbers nach der Seite hin statt, wo der geringere Druck herrscht. Infolge dessen legt sich die wie ein Waagebalken aufgehängte U-Röhre nach einer Seite hin um, oder das Quecksilber steigt in dem einen Rohr in die Höhe, wenn die U-Röhre unbeweglich ist. In beiden Fällen wird die betreffende Bewegung nach dem bekannten Princip der Wheatstoneschen Brücke in die Ferne übertragen.

Fig. 220.



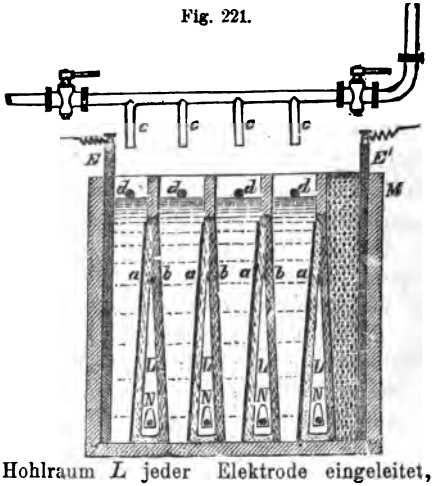
Bei dem Temperaturmelder von Weisser in Vöhrenbach ist das U-förmige, zum Teil mit Quecksilber gefüllte Glasrohr *g* an seinem kürzeren Schenkel geschlossen, so dass daselbst ein gewisses Quantum Luft abgesperrt ist. In den offenen Schenkel ragt ein Metallrohr *z* hinein, das sich durch ein Zahnrad *b* und eine Zahnstange *t* verschieden hoch stellen lässt. Steigt nun bei wechselnder Temperatur durch die Ausdehnung der abgeschlossenen Luft das Quecksilber im offenen Schenkel, so wird es endlich das auf eine gewisse Temperatur eingestellte Rohr *z* berühren und einen elektrischen Strom schliessen, der ein Läutewerk auslöst. Um die untere Temperaturgrenze zu melden, ist in dem Rohr *z* ein leichtes Beinstängelchen *h* beweglich angebracht, das unten in ein auf dem Quecksilber schwimmendes Plättchen *s* endigt. Sinkt bei abnehmender Temperatur das Quecksilber im offenen Schenkel, so folgt ihm das

Plättchen *s* und bewirkt im geeigneten Augenblick zwischen *m* und *a* einen Stromschluss, wodurch ebenfalls ein Läutewerk bethätigt wird (D. P. 59755).

7. Galvanische Elemente u. dergl.

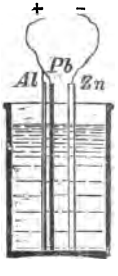
C. A. Faure in Paris stellt für ein im Grossen zu verwendendes Element die positive Elektrode aus Eisen her und benutzt als Elektrolyt eine Alkalisalzlösung, während an der negativen Elektrode ein Gemisch von Luft und Kohlensäure eingeführt wird, damit der an der Kathode ausgeschiedene Wasserstoff oxydirt und das gebildete Aetzalkali und das lösliche Eisensalz in Alkalisalz und sich absetzendes Eisencarbonat verwandelt wird. Die negativen Elektroden bestehen aus Kohlenkörpern *a b*, deren eine Seite *a* porös und mit Leinwand bedeckt ist, während die andere Seite *b* durch Ueberziehen mit Pech dicht gemacht wird. Das Gemisch von Luft und Kohlensäure wird durch Oeffnungen *N* in den Hohlraum *L* jeder Elektrode eingeleitet, während die Salzlösung durch Röhren *c* eintritt und der das Eisencarbonat mit sich führende Elektrolyt durch Oeffnungen *dd* abfliesst. Lockeres Eisen füllt den ganzen Raum zwischen den Elektroden aus. Der Strom wird an den beiden Enden des Bottichs *M* durch Metallplatten *E E*$_1$ abgenommen; es ist zwischen *E*$_1$ und der nächsten Kohlenelektrode zur Erzielung einer ausreichenden Stromleitung ein Gemisch von Coks und Kupferschlamm eingeführt (D. P. 57316).

Fig. 221.



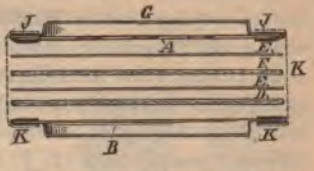
A. de Méritens in Paris stellt den negativen Pol seines Elementes, bei welchem als Erregerflüssigkeit verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure oder verdünnte Schwefelsäure allein verwendet wird, aus einer Zinkplatte, den positiven aus einem in sich geschlossenen Doppelelement von Blei-Aluminium, Blei-Platin oder Blei-Kohle her. Der entstehende Wasserstoff wird dazu verbraucht, das unter Einwirkung der Salpetersäure auf der Bleiplatte sich bildende Bleioxydul zu reduciren, so dass eine Polarisation des Elementes verhindert wird. Wird verdünnte Schwefelsäure allein als Erregerflüssigkeit benutzt, so dass also kein Bleioxydul entsteht, so wird der freiwerdende Wasserstoff an dem positiven Teile des Doppelelementes, dem Aluminium, dem Platin oder der Kohle, sich ansammeln und das Blei freilassen. Eine Polarisation tritt also nicht ein (D. P. 59677).

Fig. 222.



Das von Wensky in Berlin angegebene Element zur Erzeugung gleichbleibender elektrischer Ströme besteht aus den beiden becherförmigen Behältern B und G, von denen der eine zur Aufnahme des Depolarisationsmittels, der andere unter Unterlegung einer durchlochten Zinkplatte A als Reserveraum für die sich ausdehnende Flüssigkeit dient. Ein Metallstaubfilter F verhindert im Verein mit mehreren Filz- und Shirtingscheiben EED das Absetzen des positiven Metalles an der Anode. K und J sind Gummiringe, die zum Abschluss dienen (D. P. 60860).

Fig. 223.



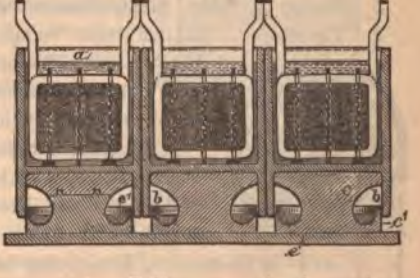
Bei dem Zink-Kupfer-Element von Gutsch in München wird die Diffusion der Flüssigkeit und der Niederschlag von Kupfer an der Zinkelektrode dadurch vermieden, dass die poröse Zelle zunächst mit einer wässrigen Lösung von Ammoniak und hierauf mit einer Kupfervitriollösung getränkt wird, so dass sich die Poren der Zelle mit basisch schwefelsaurem Kupferoxydammoniak versetzen, welches als Leiter zwischen der Kupfervitriol- und der Salmiaklösung dient (D. P. 56406).

J. v. d. Poppenburg in Berlin füllt das die Zink- und Kohlenelektrode enthaltende Gefäss mit dem Extracte von in Wasser gebrühtem Häcksel oder anderen Vegetabilien (auch Pferdedünger) an und glaubt, das in diesen Stoffen enthaltene Stärkemehl verwandle sich in Traubenzucker, welcher bei geöffnetem Stromkreis dem während des Betriebes gebildeten Zinkoxyd den Sauerstoff entziehe und so das Zinkoxyd zu metallischem Zink wieder reducire (D. P. 58272).

Derselbe Erf. füllt nach D. P. 59742 den Raum zwischen Kohle- und Zinkelektrode mit fein pulverisirter Kohle an, wodurch der innere Widerstand des Elementes und die Polarisation verringert werden soll.

Currie in Philadelphia, Elementgefässe für galvanische Batterien. (D. P. 56827.) Jedes Elementgefäss a ist mit einem herabhängenden Flantsch b versehen, welcher, nachdem das Gefäss auf den isolirenden Untersatz c gesetzt ist, diesen umfasst und bis unter die Oberfläche der in einer Rinne c^1 des Untersatzes befindlichen isolirenden Flüssigkeit reicht. Die Untersätze c sind auf einem Brett e in solcher Entfernung von einander aufgeschraubt oder sonstwie befestigt, dass zwischen den Wandungen der auf dieselben gesetzten Gefässe a noch ein geringer Zwischenraum bleibt. Diese Anordnung hat den Zweck, die Bildung von Kurzschluss durch Feuchtigkeit und Niederschläge an den Aussenflächen

Fig. 224.



der Elementengefässe zu verhüten und die Batterie leicht transportabel zu machen.

Bei dem von Buffet in Brüssel angegebenen Element ist das poröse Gefäss, welches eine in Wasser tauchende Zinkelektrode enthält, von einer eine grosse Oberfläche darbietenden Kohlenelektrode umgeben, welche in einer Lösung eines Alkalinitrats steht. Dieser Lösung ist Schwefelsäure in geringem Ueberschuss zugesetzt. Das metallische Zink wird bei der Thätigkeit dieses Elementes in reines Zinkoxyd umgewandelt, das direct weiter verwertet werden kann (D. P. 59150).

M. Müthel in Berlin benutzt zur Füllung für Zink-Kohlen-Elemente freie Chromsäure in Verbindung mit Ammoniumbisulfat. Behufs Zurückgewinnung verwertbarer Chrom- und Zinksalze können der Füllung Phosphorsäure oder saure Phosphate zugesetzt werden, so dass durch Ammoniak Zink und Chrom als Phosphate ausgefällt werden können. (D. P. 62210.)

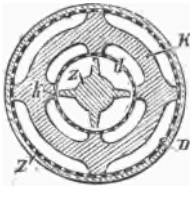
Für die einfache, zwei getrennten Kohlenelektroden gegenüberstehende Zinkelektrode eines dreizelligen galvanischen Elementes verwendet Poudrocx in Paris als Erregerflüssigkeit eine Salmiaklösung, der Kaliumnitrat zugesetzt ist. Durch letzteres, welches auch einer der Depolarisationsflüssigkeiten beigemischt ist, soll eine die Wirksamkeit verlängernde Ammoniakbildung veranlasst werden. (D. P. 61530.)

Die von Coad in London angegebene Erregungsflüssigkeit besteht aus einer Lösung von salpetersaurem Quecksilber und einer Lösung von Kaliumbichromat. Hierdurch soll die Bildung von Chromalaun verhindert und die Amalgamirung des Zinks gesichert werden. (D. P. 58274.)

Als Erregungsflüssigkeit für Sammelbatterien verwendet Zettler in München eine Lösung von saurem schwefelsaurem Ammoniak. Diese giebt bei der Entladung die zur Stromerzeugung nötige Schwefelsäure an die negativen Platten ab und verwandelt sich in neutrales Salz. Die bei der Ladung freiwerdende Schwefelsäure führt den Elektrolyt in seinen ursprünglichen Zustand zurück. Dadurch wird die bei Verwendung von Schwefelsäure als Erregungsflüssigkeit auftretende Sulfatbildung vermieden. (D. P. 61833.)

Marcus in Wien, Elektrodenanordnung. Eine Kohlenelektrode *K* mit Rippen oder Vorsprüngen *k* ist durch poröse Zellen *D* und *d* von Zinkelektroden *Z* und *z* getrennt. Letztere können ebenfalls mit Vorsprüngen oder Rippen versehen sein. Während so Räume zur Aufnahme des Depolarisationsmittels gebildet werden, sind die Elektroden einander näher gerückt, so dass der innere Widerstand des Elementes vermindert wird. (D. P. 61988.)

Fig. 225.



Sappey in Billancourt, Einrichtung zum selbstthätigen Füllen und Leeren einer galvanischen Batterie. (D. P. 60207.) Jeanty in Paris, Nachfüllvorrichtung für galvanische Elemente. (D. P. 61675.)

Bei einem von Thranitz in Chemnitz angegebenen Zink-Kohle-

Trockenelement ist der Kohlestab in eine aus Braunsteinringen r (Fig. 226) und mit Aussparungen e versehenen Pappringen $x\,y$ (Fig. 227) zusammengesetzte Säule eingestellt. Dadurch wird die wirksame Oberfläche vergrössert, während die Aussparungen Kammern zur Aufnahme des sich bildenden Wassers darstellen. (D. P. 60848.)

Fig. 227.

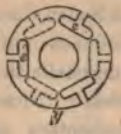
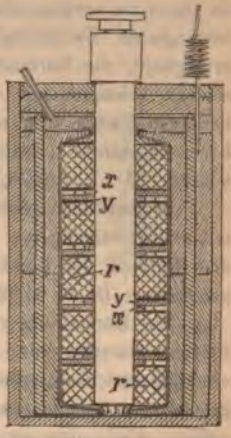


Fig. 226.



Bei dem Trockenelement von Vogt in Posen ist über dem für die Elektroden k und z bestimmten Raum eine von diesem durch eine durchlöcherte Zwischenwand getrennte Abteilung p angeordnet. Diese enthält wässerige Phosphorsäure, welche die in dem unteren Raume entstehenden Ammoniakdämpfe bindet. (D. P. 60868.)

Fig. 228.

Jungnickel in Hamburg, Trockenelement. Zwischen dem äusseren Zinkbehälter C und dem inneren Braunsteincylinder B ist ein glatter oder gewellter Pressspancylinder P angeordnet. Zwischen letzterem und dem Cylinder B befindet sich die Füllmasse M, welche aus Salmiak und Mangansuperoxyd zusammengesetzt ist. Der Füllmasse kann auch Kohlengries zugesetzt sein. (D. P. 58551.)

Fig. 229.

Bei thermo-elektrischen Säulen, die aus einer Anzahl um einen gemeinschaftlichen Heizraum angeordneter Elementenreihen bestehen, nimmt die elektromotorische Kraft der einzelnen Reihen mit der Entfernung von der Wärmequelle ab. Sind nun die inneren Widerstände der einzelnen Elemente sämtlich gleich, so wird bei einer Vermehrung der Reihen über eine gewisse Anzahl hinaus die Nutzleistung der Säule, welche gleich ist dem Quadrat der elektromotorischen Kraft derselben dividirt durch ihren vierfachen inneren Widerstand, abnehmen, anstatt zu wachsen. Um diesen Uebelstand zu vermeiden und die Ausnutzung der Wärme des Heizraumes bis auf das äusserste zu ermöglichen, verringert Gülcher in Berlin den inneren Widerstand der Elementenreihen in demselben Maasse, wie die elektromotorische Kraft mit der Temperatur des Heizraumes abnimmt, indem er z. B. die Elemente mit

wachsender Entfernung von der Wärmequelle höher werden lässt. (D. P. 59693.)

Derselbe Erfinder verbindet die Elektroden thermo-elektrischer Elemente an ihren zu erwärmenden Enden durch ein das Lot vertretendes entsprechend verlängertes Zwischenglied aus gut leitendem Metall. Dadurch wird es ermöglicht, die Verbindungsstelle des Zwischenstückes mit der einen, aus schwer schmelzbarem Metall (Nickel u. a.) bestehenden Elektrode einer höherern Temperatur auszusetzen als die andere, an der leicht schmelzbaren Elektrode (Antimon, Zink) liegende Verbindungsstelle sie ertragen könnte. (D. P. 59676.)

Street und Desruelles in Paris vermischen die Elektrodenmasse mit säurebeständigem, porösen Stoff, wie Thon, und mit Albumin. Nach dem Formen der Elektrodenplatte lässt man durch Erwärmen das Albumin gerinnen. (D. P. 61620.)

Zur Herstellung von Elektrodenplatten verbindet Reckenzaun in London Platten, Streifen oder Drähte von geeignetem Metall mit dem einen Pole einer Elektricitätsquelle, an deren anderen Pol ein geeigneter Leiter angeschlossen ist, dessen Ende über die Platte in solcher Entfernung hingeführt wird, dass der Strom in Form von Funken oder eines Lichtbogens von dem Leiterende nach der Platte übergeht. Die Platte wird hierdurch an ihrer Oberfläche derartig verändert, dass eine Schicht wirksamer Masse entsteht. (D. P. 57085.)

Zur Herstellung isolirfähiger harter Körper mischt Pape in Berlin Magnesia oder Kalk mit „Seifenstein", dann mit einer alkoholischen Harzlösung. (D. P. 61120.)

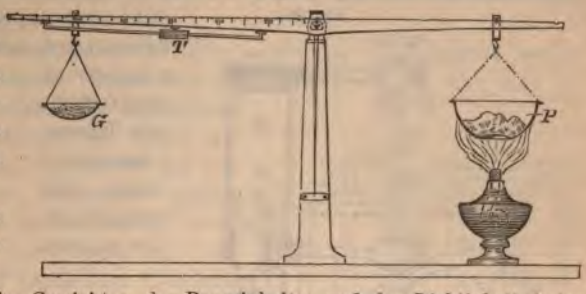
Fahrig in London stellt Isolirmassen her aus reinem Zellstoff, der, mit Manillafaser oder einer ähnlich starken Faser gemischt, im Feinholländer sorgfältig durchgearbeitet wird. Das Ganzzeug wird mit Seife und Alaun geleimt, das geleimte Zeug unter Zwischenstreuen von feingepulvertem nichtleitenden Material in Blättern aufeinander geschichtet, darauf stark gepresst, langsam getrocknet und heiss mit geschmolzenem, nicht leitenden und zugleich präservirenden Material unter Austreiben der Luft imprägnirt. (D. P. 57618.)

8. Waagen und Messvorrichtungen.

Barth in Ludwigsburg hat eine Waage zur procentualen Bestimmung der Gewichtsveränderungen von Körpern construirt. An einem mit Scala versehenen Waagebalken ist einerseits ein veränderliches Gegengewicht (Schale G), andererseits die Schale P angeordnet, welche den der Gewichtsveränderung (durch Röstung, Verdampfung u. s. w.) unterliegenden Körper aufnimmt. Um diese Veränderung zu bestimmen, wird zunächst mittelst des Stellgewichtes T das Gewicht des leeren Behälters P ausgeglichen, die Schale G auf den Teilstrich 100 gestellt und der fragliche Körper in den Behälter P geschüttet. Sodann wird, indem man die Schale G mit Schrot

oder dergl. belastet, die Waage zum Einspielen gebracht. Die zu bestimmende Gewichtsveränderung stört jedoch das Gleichgewicht wieder, und man erfährt das Maass der Veränderung, indem man durch Verschiebung von *G* das Gleichgewicht von neuem herstellt (D. P. 56833).

Fig. 230.



Chameroy in Paris. Laufgewichtswaage zur Bestimmung des Gewichtes, des Rauminhaltes und der Dichtigkeit fester und flüssiger Körper. Das schieberförmige Laufgewicht trägt ein Gefäss, dessen Rauminhalt sich nach dem Hebelverhältnis der Waage richtet, und welches bei der Wägung mit Wasser gefüllt wird, um so als Gewichtseinheit zu dienen. Zur Bestimmung des Rauminhaltes eines Körpers entnimmt man von dem zu messenden, auf die Waagebrücke gesetzten Körper einen bestimmten Teil, z. B. 1 l, und schüttet von diesem so viel in die an den Laufgewichten angebrachten Gefässe, dass sie angefüllt sind. Hierauf werden die Laufgewichte verschoben, bis Gleichgewicht eintritt. Zählt man dann zu der von den Laufgewichten angezeigten Grösse, welche die Literzahl angiebt, das vorher entnommene Liter hinzu, so erhält man den Inhalt des zu messenden Stoffes.

Bei Bestimmung der Dichtigkeit eines flüssigen Körpers wird folgendermaassen verfahren. Nach Einstellung des Tarirgewichtes wird 1 l der Flüssigkeit in den auf der Brücke stehenden Behälter gegossen, und die Gefässe der Laufgewichte werden dann mit Wasser gefüllt. Nach Einstellung der Laufgewichte erhält man ein bestimmtes Gewicht A. Dann entleert man die Gefässe und füllt sie mit der Flüssigkeit, deren Dichtigkeit zu bestimmen ist, worauf man nach abermaliger Einstellung der Laufgewichte ein zweites Gewicht B erhält. Der Quotient dieser beiden Grössen giebt die gesuchte Dichtigkeit an.

Berent in Warschau. Vorrichtung zum selbstthätigen Messen von Flüssigkeiten. Die Flüssigkeit wird vermittelst des Gummiballes *P* aus der Flasche *M* durch das sich teilende Rohr *L* in das Gefäss *E* gedrückt. Das eine Rohr mündet am Boden des Gefässes *E*, das zweite *H* ist heberförmig gekrümmt und taucht mit seinem freien, spitzen Ende in das eigentliche Messgefäss *G*, das oben offen, unten durch einen Hahn *a* geschlossen ist. Der Ueberschuss der emporgedrückten Flüssigkeit fliesst einerseits aus *E* durch den in den Boden desselben mündenden Teil der Röhre *L*, andererseits aus dem Messgefäss *G* durch den Heber *H* ab. Durch Oeffnen des Hahnes *a* wird die abgemessene Flüssigkeit durch *b* abgelassen (D. P. 57577). (Fig. 231 s. folg. S.)

Rassmus in Blankenburg und Paasch in Magdeburg geben im D. P. 62093 Vorrichtung zum selbstthätigen Aufzeichnen des Ergebnisses chemischer Untersuchungen an (Fig. 232). Die Titerflüssigkeit wird mittelst eines luftdicht schliessenden Kolbens *a*, einer Zahnstange *b* und eines Triebrades *c* aus der unteren Oeffnung der Burette herausgedrückt. Die Zahnstange des Kolbens

Fig. 231.

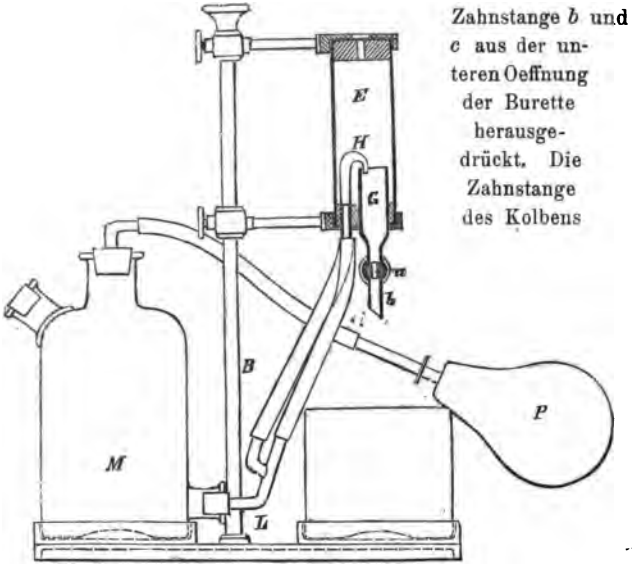
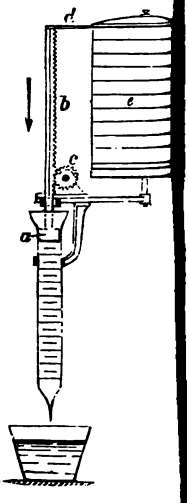


Fig. 232.



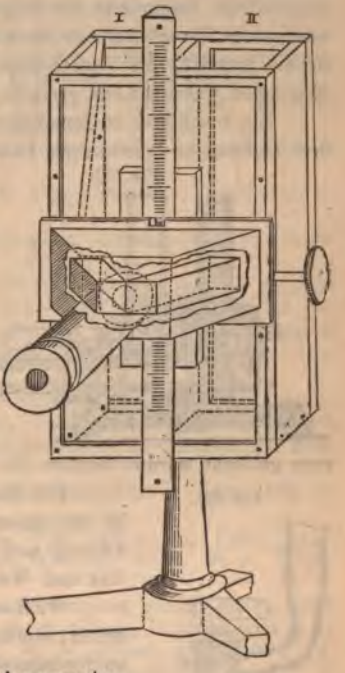
ist mit einem Stift *d* versehen, der auf einer mit Papier überzogenen Trommel *e* das Heruntergehen des Kolbens und mithin die Menge der verbrauchten Titerflüssigkeit notirt. Um den Stand des Kolbens in der Burette bis zur Beendigung der Operation zu verbergen, kann man die Bürette mit einem geschlitzten Rohr umgeben, das sich bei Beginn der Untersuchung um seine Achse dreht, sodass die vorher durch den Schlitz sichtbare Einteilung der Burette verdeckt wird. Diese Drehung wird bewirkt, indem ein an der Kolbenstange befestigter Stift in einen Schlitz der Rohrwand eingreift, der erst schräg, dann parallel zur Axe des Rohrs verläuft, so dass erst bei der Rückbewegung des Kolbens auf den Nullpunkt der Teilung die Scala wieder sichtbar wird.

Ein von Jos. Schütz in Frankfurt a. M. angegebenes Aräometer für die Bestimmung des Zuckergehalts von Harn besteht aus einer dünnwandigen Flasche mit cylindrischem, engem Hals, der zwei verschiedene durch Ausprobiren ermittelte Scalen trägt. Füllt man die Flasche bis zu einem Teilstrich mit dem zu untersuchenden Harn und lässt sie in Wasser schwimmen, so kann man an der einen Scala das specifische Gewicht des Harns ablesen. Hierauf setzt man etwas Hefe und so viel Schrot als Ballast zu, dass die Flasche bis zum o-Punkt der andern Scala untersinkt. Nach 24- bis 36-stündiger Gärung ist der Inhalt durch Zersetzung des Zuckers

und Entweichen der Kohlensäure leichter geworden und der Flaschenhals ist mehr aus dem umgebenden Wasser emporgetaucht, worauf man an der zweiten Scala den vorhanden gewesenen Zucker direct in Procenten ablesen kann (D. P. 61997).

Ein von W. Gallenkamp in Berlin construirtes Colorimeter besteht aus zwei nebeneinander befindlichen Glaströgen *I* und *II*. Der eine ist keilförmig, der andere parallelepipedisch gestaltet. Nachdem das eine Gefäss mit einer Normallösung, das andere mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt worden ist, blickt man vermittelst einer Lupe oder eines Spectroskopes durch die in beiden Trögen enthaltenen Lösungen gleichzeitig hindurch und verschiebt die Sehvorrichtung so lange, bis die Farbintensität eine gleiche ist. An einem angebrachten Maassstab lässt sich dann der Farbstoffgehalt in Procenten ablesen (D. P. 62560).

Fig. 233.

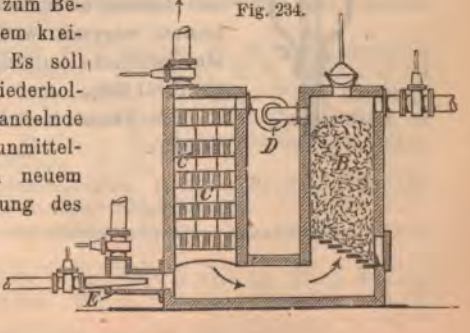


Schopper hat seinen Apparat zum Messen der Dehnbarkeit und Zerreissfestigkeit[1]) insofern genauer gemacht, als die oberen Arme des Kraft- und des Dehnungshebels zu Kreisbogenstücken ausgebildet sind, von denen das eine mit der Stoffklemme durch eine Kette verbunden ist, das andere eine Verzahnung trägt, mittelst welcher durch die zugehörige Zahnstange der Dehnungszeiger bewegt wird (D. P. 58982).

9. Verschiedene Apparate.

E. Blass in Essen, Apparat zum Behandeln fester Materialien mit einem kreisenden Strome erhitzter Gase. Es soll stets dasselbe Volumen Gas im wiederholten Kreislauf durch das zu behandelnde Material streichen, nachdem es unmittelbar vor jedem Durchgang von neuem erhitzt worden ist. Zur Einleitung des Processes dient der Gasbrenner *E*; *B* ist das zu erhitzende Material, *C* der Regenerator zum

Fig. 234.



[1]) Techn.-chem. Jahrb. **13**, 570.

Erhitzen der Gase mittelst der aufgespeicherten Wärme und *D* das Gebläse, das die Gase in der Pfeilrichtung bewegt (D. P. 59127).

M. Gehrke in Düsseldorf, Vorrichtung zur Bestimmung des Wassergehaltes von Dampf (D. P. 52327 u. 59719).

Rabinsohn in Grodno, Verfahren und Apparat zum Anzeigen und Messen der Phosphorescenz. Die Phosphorescenz eines Körpers wird in einer Sammellinse aufgefangen und dann durch ein Gitterglas zerteilt auf eine sehr empfindliche Selenplatte übertragen. Von letzterer teilt sich die in Wärme umgesetzte Phosphorescenz einer Spiralfeder mit, welche sie in mechanische Arbeit umsetzt, die dem Beobachter durch ein Zeigerwerk oder durch ein Mikrophon wahrnehmbar gemacht wird (D. P. 56246).

Ein von Röher in Jena construirter Bunsenbrenner besitzt einen mit drei Oeffnungen versehenen Schieberring *k* für den Luftzutritt. Der Ring hat am äusseren Umfang Zähne, die in ein Zahnsegment am Oberteil des Gasabsperrhahnes *l* eingreifen, so dass Gas- und Luftzufluss gleichzeitig verringert werden. Für jeden Brenner ist eine Gaskammer *f* und eine Luftkammer *g* vorgesehen, deren Gehäuse *c* auf dem Conus *b* drehbar ist, so dass durch Verdrehung von *c* die Flammen gelöscht werden können (D. P. 60473).

Fig. 235.

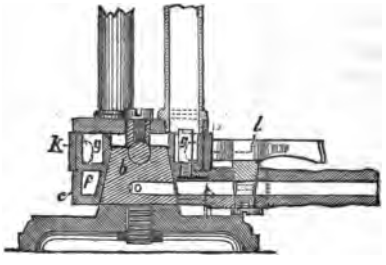
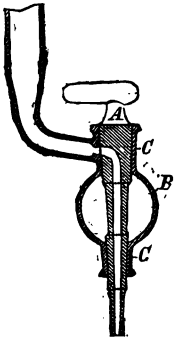


Fig. 236.



Der Gasbehälter von Eichhorn in Lüneburg ist mit einem Hahn ausgestattet, welcher eine bequeme Füllung und Entleerung des Gasometers mit bezw. von Gas und Wasser gestattet.

W. Hagemann in Berlin, Hahn mit Kükendichtung durch Atmosphärendruck. An der dem Hahngriff *A* entgegengesetzten Seite des conischen Gehäuses *C* ist ein Hohlraum *B* angebracht. Die Luft in diesem wird bei herausgenommenem Küken erwärmt, worauf das letztere eingesetzt wird, so dass nach dem Erkalten die atmosphärische Luft das Küken in seinen Sitz drückt (D. P. 61498).

J. Traube und Kattentidt, Tropfenzähler (D. P. 56919).

XLI. Bücherschau.

1. Physik.

Annuaire pour l'an 1892, publié par le Bureau des Longitudes. Paris, Gauthier-Villars. 18°., fr. 1,50.

Das bekannte Sammelwerk enthält unter dem neu hinzugekommenen Material ausser verschiedenen astronomischen Tabellen einen mit graphischer Darstellung versehenen Artikel *Cornu*'s über die Reduction der Barometerangaben auf 0° und Meeresniveau. Von den Abhandlungen erwähnen wir eine über das Observatorium auf dem Montblanc von *Janssen*.[1])

Baenitz, C., Lehrbuch der Physik in populärer Darstellung. 11. Aufl. VI, 257 S., illustr. Bielefeld, Velhagen & Klasing. *M* 2,50.

Basset, A. B., a Treatise on Physical Objects. 430 p. London, Bell & Son. sh. 1.

Borchardt, B., Grundriss der Physik zum Gebrauche für Mediciner. VIII, 151 S., ill. Stuttgart, Enke. *M* 3.

Braun, F., die elektrische Kraftübertragung, insbesondere über Drehstrom. III, 38 S., ill. Tübingen, Laupp. *M* 1.

Cadial, E., Manuel pratique de l'électricien. Guide pour le montage et l'entretien des installations électriques 487 p., ill. Paris, Baudry et Co.

Catalogue of Scientific Papers compiled by the Royal Society of London. Vol. 9. New Series for the Years 1874 to 1883. Aba to Gis. London, Frowde. sh. 25.

Chappuis, J., et *A. Berget*, Leçons de physique générale. T. 3. Acoustique, Optique, Electro-optique. 400 p., ill. Paris, Gauthier-Villars. fr. 10.

Crüger, J., Grundzüge der Physik, mit Rücksicht auf Chemie. 24. Aufl. 252 S., ill. Leipzig, Amelang. *M* 2,10.

Cumming, L., Electricity treated experimentally. 3 edit. 424 p. London, Longmans. sh. 4,6.

Dary, G.. l'Electricité dans la nature. VIII, 410 p., ill. Paris, Carré.

Deruyts, Fr., Table des propriétés de la vapeur d'eau. 34 p. Liège, Vaillant. fr. 1,50.

Dictionnaire général des sciences théoriques et appliquées, comprenant les mathématiques, la physique et la chimie, la mécanique et la technologie, l'histoire naturelle etc.; par *M. M. Privat-Deschanel* et *A. Focillon*. 4 édit. 2 vol. VIII, 1151 p.; 1466 p., supplément de 119 p. Paris, Garnier.

Dolbear, A. E., Matter, Ether and Motion, the factors and relations of Physical Science. Boston. sh. 10,6.

Duhem, P., Cours de physique mathématique et de cristallographie. T. 1: Théorèmes généraux; corps fluides. IV, 382 p. T. 2: les Fils et les Membranes; les Corps élastiques, l'Acoustique. IV, 314 p. Paris, Hermann.

— Leçons sur l'électricité et le magnétisme. T. 2: les Aimants, et les Corps diélectriques. 484 p. fr. 14. — T. 3: les Courants linéaires. VI, 528 p., ill. Paris, Gauthier-Villars. fr. 15.

Encyklopädie der Naturwissenschaften. 3. Abth. Breslau, Trewendt. — Inhalt: Handbuch der Physik s. unter *Winkelmann*.

Epstein, J., Einführung in das elektrotechnische Maass-System. 21 S. Frankfurt a. M., Alt. *M* 0,80.

Fernet, E., Précis de physique. 21 éd. 324 p. avec fig. Paris, Masson.

Fessenden, Elements of Physics. 230 p. London, Macmillan. sh. 3.

[1]) vgl. Annuaire pour 1891 in Techn.-chem. Jahrb. 13, 598.

Finzi, G., Trattato elementare de élettricità e magnetismo. Milano, Rivista l'Elettricità. L. 6.

Gaudin, E., Cours de physique. Notions de mécanique; Pesanteur, Statique des gaz: Instruments de mesure; Photométrie; Achromatisme; 210 p., ill. Paris, impr. Falconer.

Geigel, R., Gedanken über Molecularattraction. 5 S. Würzburg, Stahl. ℳ 0,30.

Gerland, E., Geschichte der Physik. V, 356 S., ill. Leipzig, Weber. ℳ. 4.

Gibbs, J. W., thermodynamische Studien. Unter Mitwirkung des Verf. aus dem Englischen übersetzt von *W. Ostwald*. XIV, 409 S., ill. Leipzig, Engelmann. ℳ 14.

Götz, H., Lehrbuch der Physik. XI, 381 S., ill. München, Franz. ℳ 3,60.

Gross, Th., über den Beweis des Princips von der Erhaltung der Energie. 56 S. Berlin, Mayer & Müller. ℳ 1,20.

Guillemin, A., Electricity and Magnetism. Translated from the French. Revised and edited by *S. P. Thompson*. 998 p. London, Macmillan. sh. 31.6.

Hafner, E., die Anziehungs- und Abstossungskräfte in der Natur, ihr Entstehungsgesetz und ihre Beziehungen zur Bewegung. 119. S. Glarus, Bäschlin. ℳ 2,60.

Helmholtz, H. von, Handbuch der physiologischen Optik. 2. Aufl. 6. u. 7. Lfg. Hamburg, Voss. ℳ 3.

Hermant, E., Traité de physique industrielle. 497 p. ill. Lille, Danel.

Hoppe, O., Elektrotechnik. 4. Aufl. 24 S. ill. Klausthal, Grosse. ℳ 0,50.

Ide, J., Was ist Elektricität? 20 S. Berlin, Simion. ℳ 1.

Jamieson, Andr., Elemente des Magnetismus und der Elektricität. Uebersetzt und durch Zusätze vermehrt von *J. Kollert*. XVI, 480 S. ill. Leipzig, Quandel und Händel. ℳ. 8,40.

Jamin J. et Bouty, Cours de physique de l'école polytechnique. Tables générales par ordre de matières et par noms d'auteurs des quatres volumes de la 4e édition. Paris, Gauthier-Villart. fr. 0,60.

Jones, D. E., Lessons on Heat and Light. Ill. 318 p. London, Macmillan. sh. 3,6.

Kapp, G., Elektrische Kraftübertragung. Autorisirte deutsche Ausg. von *L. Holborn* und *K. Kahle*. VI., 306 S. ill. Berlin, Springer. ℳ 7.

Kayser, H. u. *C. Runge*, Ueber die Spectren der Elemente. 5. Abschn. 39 S. ill. Berlin, Georg Reimer. ℳ 5.

Kirchhoff, G., Vorlesungen über mathematische Physik. 3 Bd. Elektricität und Magnetismus. Herausgegeben von *M. Planck*. 228 S. ill. Leipzig, Teubner. ℳ 8.

Kleyer, A., Die elektrischen Erscheinungen und Wirkungen in Theorie und Praxis, 155.—168. Heft. Stuttgart, Maier. à ℳ 0,25.

Kohlrausch, F., Leitfaden der praktischen Physik mit einem Anhang: Das absolute Masssystem. 7. Aufl. XXIV, 432 S. ill. Leipzig, Teubner. ℳ 6,60.

Krebs, G., Leitfaden der Experimental-Physik für Gymnasien. Mit einem Anhang: Mathematische Geographie und Grundlehren der Chemie. 3. Aufl. VIII, 457 S. ill. Wiesbaden, Bergmann. ℳ 4,60.

Leray, A., Complément de l'Essai sur la synthèse des forces physiques. Chaleur et Pesanteur; Théories cinétiques; Cohésion et Affinité. 166 p. ill. Paris, Gauthier-Villars. fr. 4,50.

Lucas, F., Traité pratique d'électricité. Théorie mécanique du magné-

tisme et de l'électricité; Mesures électriques. Piles, accumulateurs et machines électrostatiques. Machines dynamo-életriques génératrices. Transport, distribution et transformation de l'énergie électrique. Utilisation de l'énergie électrique. XII, 595 p. ill. Paris, Baudryet Co.

Maxwell, J. C., Theory of Heat. 10 edit. With Corrections and Additions by Lord *Raleigh*. 358 p. London, Longmanns. sh. 4,6.

Müller-Erzbach, W., Pphysikalische Aufgaben für den mathematischen Unterricht. VIII, 147 S. Berlin, Springer. *M* 2.

Nentwig, H., Die Physik an der Universität Helmstedt. Mit Benutzung von Acten des herzogl. Landeshauptarchivs zu Wolfenbüttel und bisher ungedruckter Briefe Leibnizens in den königlichen Bibliotheken zu Halle und Hannover dargestellt. VI, 133 S. Braunschweig, Zwissler. *M* 2.

Ostwald, W., Ueber die Farbe der Ionen. 19 S. ill. Leipzig, Hirzel *M* 2.

Ostwald's Klassiker der exacten Wissenschaften. Leipzig, W. Engelmann. 8°.

— 31. *Lambert's* Photometrie (Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae 1760). Deutsch herausg. von *E. Anding*. 1. H., Teil I u. II. 135 S. *M* 2.

— 32. Desgl. Teil III, IV u. V, 112 S. *M* 1,60.

— 33. Desgl. Teil VI u. VII, S. 172. *M* 2,50.

34. *R. Bunsen* und *H. E. Roscoe*, Photochemische Untersuchungen (1855—1859). Erste Hälfte. Herausgegeben von *W. Ostwald*. 96 S. *M* 1,50.

35. *Jacob Berzelius*, Versuch, die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden, nach welchen die Bestandteile der unorganischen Natur mit einander verbunden sind (1811—1812). Herausgegeben von *W. Ostwald*. 218 S. *M* 3.

36. *Franz Neumann*, Ueber ein allgemeines Princip der mathematischen Theorie inducirter elektrischer Ströme (1847). Herausgegeben von *C. Neumann*. 96 S. *M* 1,50.

37. *S. Carnot*, Betrachtungen über die bewegende Kraft des Feuers und die zur Entwickelung dieser Kraft geeigneten Maschinen (1824). Uebersetzt und herausgegeben von *W. Ostwald*. 72 S. *M* 1,20.

Die drei ersten Hefte enthalten in etwas gekürzter Form, d. h. hier und da von Weitschweifigkeiten und Selbstverständlichkeiten gesäubert, ein wichtiges Werk, welches neben den etwas früheren Arbeiten *Bouguer's* die Grundlage eines für die Astronomie, Optik, ja auch die Chemie wichtigen Wissensgebietes bildet. Der Hr. Herausgeber hat in einem Anhang (122 S.) viel dazu beigetragen, das Verständnis der gelehrten Abhandlung zu erleichtern, ihren Zusammenhang mit der neueren Photometrie festgestellt und einen kurzen Lebensabriss des merkwürdigen Autodidakten gegeben, der seiner Zeit die Zierde der Berliner Akademie war. Die folgende Abhandlung (Heft 34), welche einen dem von *Lambert* behandelten, nicht allzu fern liegenden Gegenstand betrifft, lässt in interessanter Weise den Unterschied in der Methode der Naturforschung im vorigen Jahrhundert und 100 Jahre später erkennen. Bei *Lambert* steht die Rechnung im Vordergrunde; der Apparat, mit dem die wenigen grundlegenden Beobachtungen angestellt werden, ist erstaunlich geringfügig. Bei *Bunsen* und *Roscoe* ist das Experiment die Hauptsache; mit grösstem Scharfsinn wird der Apparat eingerichtet, der nicht exact genug arbeiten kann. So wird ein sicheres Fundament gewonnen, auf dem das Gebäude der Theorie errichtet werden kann. Die grosse Sorgfalt des Experimentirens finden wir auch in den folgenden Abhandlungen von *Berzelius* über die Verbindungsverhältnisse. Die hier niedergelegten Ergebnisse sind die Grundlagen der heutigen Chemie, mehr als dies von den Arbeiten *J. B. Richter's* und *Dalton's* gesagt werden kann. Diese imponiren mehr durch ihre Intuition, die Kühnheit ihrer Schluss-

folgerung, als durch die Genauigkeit ihrer Versuche; *Berzelius* giebt uns eine Fülle experimentalen Materials, gewonnen durch Versuche, deren sorgfältige Ausführung noch heute vorbildlich ist. — Die Abhandlung *Neumann's* (Heft 36), welche das *N.*'sche Potentialgesetz und das Gesetz der inducirten Ströme entwickelt, und welche zu den bedeutendsten Schöpfungen der mathematischen Physik gehört, ist von dem Sohn des Verf.'s mit Anmerkungen versehen. — Die Abhandlung des berühmten *Sadi Carnot*, dessen Name stets zugleich mit dem von *J. R. Mayer* und *Joule* genannt wird, ist merkwürdig lange unbeachtet geblieben. Dieselbe ist jetzt zum ersten Male (!) in deutscher Sprache veröffentlicht worden. Der Hr. Herausgeber verdient hierfür besonderen Dank, denn diese Abhandlung entwickelt den „*Carnot*schen Kreisprocess" und damit den Hauptinhalt des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie.

Palaz, A., Traité de photométrie industrielle spécialement appliquée à l'éclairage électrique. VII, 281 p. ill. Paris, Carré.

Parker, J., Elementary Thermodynamics. 406 p. London, Cambridge Warehouse. sh. 9.

Peddie, W., a Manual of Physics. 512 p. London, Paillière. sh. 7.6.

Poincaré, H., Cours de physique mathématique. Thermodynamique. XX, 432 p. ill. Paris, Carré.

Poiré, P., Lecons de physique (1 série), 8 édit. 634 p. ill. Paris, Delagrave.

Poincaré, H., Electricität und Optik. Vorlesungen. Redigirt von *J. Blondin*. Autoris. deutsche Ausgabe von *W. Jaeger* und *E. Gumlich*. 1 Bd. Die Theorien von Maxwell und die elektromagnetische Lichttheorie, VIII, 248 S. Berlin, Springer. *M* 8.

Dal Pozzo di Mombello, E., Trattato di fisicochimica secondo la teoria dinamica. Milano, Cooperativa edit. italiana. L. 5.

Riecke, E., *Wilhelm Weber*. Rede. 44 S. Göttingen, Dieterich. *M* 2,40.

Riecke, E., gesammelte Abhandlungen, von *J. C. Maxwell*, besprochen. 64 S. Göttingen, Dieterich. *M* 1,60.

Schwartze, Th., *E. Japing* u. *A. Wilke*, die Elektricität. Eine kurze und verständliche Darstellung der Grundgesetze, sowie der Anwendungen der Elektricität zur Kraftübertragung, Beleuchtung, Galvanoplastik, Telegraphie und Telephonie. 4. Aufl. bearb. von Ritter *v. Urbanitzky*. 157 S. ill. Wien, Hartleben. *M* 1,50.

Ser, L., *L. Carette* et *E. Herscher*, Traité de physique industrielle. Production et Utilisation de la Chaleur. T. 2. 2. partie: Chauffage et Ventilation des lieux habités XI, p. et p. 477 à 980, ill. Paris, Masson. fr. 12.

Sohnke, L., gemeinverständliche Vorträge aus dem Gebiete der Physik. V, 230 S. ill. Jena, Fischer. *M* 4.

Tait, P. G., Heat. New edit. 368 p. London, Macmillan. sh. 9.

Thörner, W., Die Verwendung der optischen Projectionskunst im Anschauungsunterricht. 2. Aufl. 81 S. ill. Düsseldorf, Liesegang. *M* 1,50.

Thompson, S. P, Dynamo Electric Machinery. 860 p. London, Spon. sh. 24.

Thomson, W., populäre Vorträge und Reden. Autoris. Uebersetzung nach der 2. Aufl. des Originals. 1. Bd. Consitution der Materie. VIII. 342 S. Berlin, Mayer u. Müller. *M* 5.

Tyndall, John, New Fragments. 500 p. London, Longmans. sh. 10.6.

Violle, J., Cours de physique. T. 2: Acoustique et Optique. 2. partie. Optique géométrique. VIII, p. 300—664 ill. Paris, Masson.

Violle, J., l'Oeuvre scientifique de *M. Edmond Becquerel*, 23 p. Paris, impr. May et Motteroz.

Volkmann, P., Vorlesungen über die Theorie des Lichtes; unter Rück-

sicht auf die elastische und die elektromagnetische Anschauung. XV, 432 S. ill. Leipzig, Teubner. ℳ 11,20.

Weiler, W., Die Dynamomaschine. Physikalische Principien, Arten, Teile, Wechselwirkung der Teile und Construction derselben. XIII, 76 S. ill. Magdeburg, Faber. ℳ 2.

Winkelmann, A., Handbuch der Physik. 11. u. 12. Lief. Breslau, Trewendt. à ℳ 3,60.

Von diesem bereits wiederholt[1]) besprochenen, eingehenden und zuverlässigen Handbuche, das seinerseits wieder ebenso wie das *Ladenburg*'sche Handwörterbuch der Chemie einen Teil der „Encyklopaedie der Naturwissenschaften", dieses gross angelegten Unternehmens desselben Verlages ausmacht, liegen zwei weitere Lieferungen vor. In der 11. Lieferung berichtet *Graetz* über „elektrisches Leitungsvermögen von metallisch leitenden Körpern" und über „elektrisches Leitungsvermögen von elektrolytisch leitenden Körpern" und *Stenger* über „die Elektricitätsleitung der Gase." Lieferung 12 bringt Abhandlungen von *Braun* über „Thermoelektricität" und „Wärme und elektrische Arbeit von Ketten," sowie Aufsätze von *Graetz* über „die elektrische Beleuchtung", „Elektrolyse" und „elektrische Endosmose". Wertvolle ausführliche Litteratur-Zusammenstellungen finden sich wie bisher am Schlusse der einzelnen Abhandlungen. *β.*

Winter, W., Grundriss der Physik u. Mechanik für Gymnasien. VIII, 231 S. ill. München, Th. Ackermann. ℳ 3,20.

Wood, Sir H. T., Light: an elementary treatise. 144 p. London, Whittacker. sh. 2,6.

Wormell, R., Lectures on Heat: an elementary Text-book. 110 p. London, Arnold.

Zwerger, M., Leitfaden zum Unterricht in der elementaren Physik. 1. Tl.: Von den Kräften, dem Gleichgewichte, der Wellenbewegung, dem Schalle und der Wärme. IV, 95 S. ill. München, Lindauer. ℳ 1,50.

2. Chemie.

Arche, A., Praktische Chemie. VII, 58 S. Triest, Dase. ℳ 1,60.

Arendt, R., Technik der Experimentalchemie. 2. Aufl. XXXX, 756 S., ill. Hamburg, Voss. ℳ 20.

Arnold, C., Repetitorium der Chemie. Mit besonderer Berücksichtigung der für die Medicin wichtigen Verbindungen, sowie des Arzneibuches für das Deutsche Reich. 4. Aufl. XII, 612 S. Hamburg, Voss. ℳ 6.

Die der vorigen in kurzer Zeit folgende vierte Auflage dieses beliebten kleinen Lehrbuchs hat wesentliche Verbesserungen erfahren. Die Lücken, auf die wir früher[2]) hingewiesen haben, sind ausgefüllt worden, indem der Verf. Capitel über Thermochemie, Dissociation und Stereochemie aufgenommen hat und auch an andere Stellen seine Angaben revidirt und ergänzt hat. Wichtige Forschungsergebnisse von allgemeiner Bedeutung und besonders die Entdeckungen neuer Körper, zumal wenn dieselben in pharmaceutischer Beziehung beachtenswert sind, hat der Verf. mit Gewissenhaftigkeit und Umsicht gesammelt und seinem Werke einverleibt. Es ist erstaunlich, welche Fülle von positiven Angaben das Buch enthält; es wird sich in seiner neuen Form sicher viele Freunde erwerben.

Barff, F. S., Introduction fo scientific Chemistry. New edit. 330 p. London, Newman. sh. 1.

Baumhauer, H., Leitfaden der Chemie, insbesondere zum Gebrauch an landwirtschaftlichen Lehranstalten. 1. Tl. anorganische Chemie. 2. Aufl. VIII, 148 S., ill. Freiburg i. B, Herder. ℳ 1,50.

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **11**, 570; **12**, 561; **13**, 577. — [2]) Techn.-chem. Jahrb. **12**, 561.

Beilstein, F., Handbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. 1.—6. Lfg. Hamburg, Voss. à ℳ 1,80.

-- Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 7. umgearb. Aufl. II, 80 S. Leipzig, Quandt & Händel. ℳ 1,50.

Blochmann, R., erste Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 2. Aufl. VIII, 136 S. m. 3 Tab. Leipzig, Veit & Co. ℳ 3,50.

Böttinger, C., Kékulé und seine Bedeutung in der Chemie. Vortrag. 25. S. Darmstadt, Bergsträsser. ℳ 0,60.

Brandford, V. V., Atlas of Chemistry (Inorganic and Organic). Part. I. 22 p. Edinburg (London, Simpkin). sh. 6.

Briggs, W., a Synopsis of Non-Metallic Chemistry. 88 p. London, Clive. sh. 1,6.

Buchka, K. v., Lehrbuch der analytischen Chemie. 2. Thl. Quantitative Analyse. XXII, 276 S., ill. Wien, Deuticke. ℳ 7.

Cheever, B. W., Select methods in Quantitative Analysis. Ann Arbor (London Low). sh. 10,6.

Chemiker-Kalender 1892. Von *R. Biedermann*. 13. Jahrgang. 2 Thle. XVIII S., 333 und 193 S., ill. Berlin, Springer. ℳ 3.

Clowes, F., and *J. B. Coleman*. Quantitative Analysis. 422 p. London, Churchill. sh. 7,6.

Cooke, J. P., Laboratory Practice: a series of experiments on the fundamental principles of Chemistry. 190 p. London, Paul. sh. 5.

Cox, E. J., Problems in Chemical Arithmetic. 72 p. London, Percival. sh. 1.

Cox, Standard Course of Elementary Chemistry. Parts 1 to 5. London, Arnold. à sh. 1.

Dammer, O., und *F. Rung*, Chemisches Handwörterbuch. 2. Aufl. Stuttgart, Union.

O. Dammer. Handbuch der Anorganischen Chemie. Unter Mitwirkung von Dr. *Gadebusch*, Dr. *Haitinger*, Dr. *Lorenz*, Prof. Dr. *Nernst*, Dr. *Philipp*, Prof. Dr. *Schellbach*, Prof. Dr. *von Sommaruga*, Dr. *Stavenhagen*, Prof. Dr. *Zeisel*. Erster Band. Stuttgart, Ferd. Enke, 1892. gr. 8°, XII u. 750 S. ℳ 20.

Der Herausgeber beabsichtigt ein Werk zu veröffentlichen, welches für die unorganische Chemie das darbietet, was das bekannte Handbuch von *Beilstein* für die organische Chemie leistet, nämlich die festgestellten Angaben über jedes Element und jede analysirte unorganische Verbindung, wobei ein besonderer Wert auf die vollständige Aufzählung der physikalischen Eigenschaften der Körper gelegt wird. Der Umfang dieses bedeutenden Werkes ist auf drei Bände berechnet, von welchen der erste in einem Umfang von 47 Bogen und in schöner Ausstattung erschienen ist. Das in kurzer Frist erfolgende Erscheinen der beiden anderen Bände ist in sichere Aussicht gestellt.

Der erste Band beginnt mit einem von *Nernst* verfassten „allgemeinen Teil“ (S. 1—360). Eine bessere Arbeit hätte zur Einführung in das Werk nicht gebracht werden können. Der Hr. Verfasser behandelt in echt philosophischem Geiste, mit strenger Logik und in klarer Darstellung zunächst die den Stoff und die Energie betreffenden Grundgesetze der Naturwissenschaft, sodann die Aggregatzustände des Stoffes, die Theorie der Lösungen, die Atom- und Moleculartheorie, die chemische Statik und Kinetik, die Thermochemie, Elektro- und Photochemie. Die neuesten Ergebnisse der Molecularphysik sind, wenn angängig nur unter Benutzung elementar-mathematischer Rechnung, klar entwickelt; daneben aber ist auch durch Beschreibung und Abbildung von Apparaten, z. B. für Moleculargewichtsbestimmungen, dem praktischen Bedürfnis des Chemikers vollauf Rechnung getragen. Die

Arbeit stellt sich dem *Ostwald*'schen Lehrbuch ebenbürtig zur Seite und hat den Vorzug, die neuen, bis 1891 erlangten Forschungsergebnisse zu bringen. Zur Einführung in das wichtige und so überaus fesselnde Studium der Molecularphysik können wir keinen besseren Führer empfehlen, als dies Werk von Hrn. *Nernst*.

Von der speciellen Chemie enthält der erste Band des Handbuches folgende Artikel: Wasserstoff von *Zeisel*, Sauerstoff von Demselben, Chlor von Dems., Brom von *Haitinger* und *Zeisel*, Jod von *Sommaruga* und *Zeisel*, Fluor von *Zeisel*, Schwefel von *Sommaruga*, Selen, Tellur von Dems. Die Artikel sind im allgemeinen so behandelt, dass zunächst kurze geschichtliche Daten gegeben werden, dann folgeweise das Vorkommen, die Darstellung im Kleinen und Bildungsweisen, die technische Darstellung, die physikalischen Eigenschaften, das chemische Verhalten und die Anwendungen erörtert werden. Jede Angabe ist durch einen Litteratur-Nachweis belegt. Etwas unbequem wirkt bei der Lectüre der Umstand, dass die Stoffe meistens, nicht immer, vermutlich der Raumersparnis wegen, mit ihrem chemischen Zeichen geschrieben sind — unbequem deshalb, weil der Chemiker unter H^2O z. B. sich nicht Wasser schlechthin vorzustellen pflegt, sondern einen Körper von gewissen bestimmten Eigenschaften (Moleculargrösse, Energieinhalt u. s. w.), die an der betr. Textstelle meistens garnicht in Betracht kommen. An diese Schreibweise, sowie an einige andere Abkürzungen (T für Temperatur, Ae für Aether u. s. w.) muss man sich erst gewöhnen. Einige, vielleicht als unerheblich anzusehende Lücken sind uns aufgefallen: z. B. bei der Hygrometrie hätte das viel gebrauchte *Lambrecht*'sche Thermo-Hygrometer erwähnt werden können, beim Sauerstoff dessen Anwendung zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. Ueberhaupt möchte sich in Bezug auf die Technik eine ausgedehntere Benutzung der Patentlitteratur empfehlen. Im übrigen enthalten die Abhandlungen eine erstaunliche Fülle positiver Angaben in kürzester Fassung, und stets mit Quellennachweis versehen.

Dehérain, *D. P.*, Traité de Chimie agricole. XI, 905 p. ill. Paris, Masson.

Dictionnaire de chimie pure et appliquée *d'Ad. Wurtz*, publié sous la direction *de Ch. Friedel*. Deuxième supplément. p. 81—960 ill. Paris, Hachette et Co.

Ditte, *A.*, Leçons sur les métaux, professées à la Faculté des sciences. 2 fasc. 671 p. Paris, de Dunod. fr. 15.

Dobbin, *L.* and *J. Walker*, Chemical Theory for beginners. 249 p. London, Macmillan. sh. 2,6.

Drincourt, *E.*, Cours de Chimie. 2 vols. II, 224 p., III, 231 p. ill. Paris, Colin et Co.

Drouin, *R.*, Hémo-alcalimétrie, Hémo-acidimétrie. Etude des variations de la réaction alcaline et de l'acidité réelle du sang dans les conditions physiologiques et pathologiques. 227 p. ill. Paris, Steinheil.

Dupré, *A.*, and *H. W. Hake*, Short Manual of Inorganic Chemistry. 2 edit. 382 p. London, Griffin. sh. 7,6.

Eliot, *C. W.*, and *F. H. Storer*, Compendious manual of Qualitative Chemical Analysis. Revised by *W. R. Niehols* and *W. B. Lindsay*. New edit. New-York. sh. 7,6.

Engel, *R.*, Nouveaux éléments de chimie médicale et de chimie biologique. 4 me édit. 2. partie ill. Paris, Baillierè et fils. fr. 9.

Encyclopédie chimique, publiée sous la direction de *M. Fremy*. Paris. Dunod, 1891, 92.

Tome III. Métaux. *J. Parmentier*. Plomb et ses composés. 1892, 8°, 140 S.

Nach einer geschichtlichen Einleitung werden die Darstellung und die

Eigenschaften des Bleis erörtert. In der nun folgenden Chemie der Bleiverbindungen werden diese ziemlich vollständig und in guter Ordnung abgehandelt, wenn auch die neuesten Thatsachen, wie die technisch wichtigen Erdalkalisalze der Orthobleisäure, noch keine Erwähnung gefunden haben. Die thermo-chemischen Verhältnisse sind berücksichtigt worden.

Tome IV. Analyse chimique. ***R. Metzner***, Resumé d'Analyse minérale. 1892, 8°, 604 S.

Der Verf. beschreibt zunächst die bei der chemischen Analyse vorzunehmenden Operationen und die erforderlichen Apparate und Reagentien. Der specielle Teil behandelt seinen Gegenstand in folgender Einteilung: 1) Technisch dargestellte Metalle; 2) gediegen vorkommende Metalle; 3) Legirungen; 4) Eisen und Stahl; 5) Oxyde (Kalk, Zinkoxyd, Braunstein, Eisenerze etc.); 6) Sulfide; 7) Halogenverbindungen; 8) Arsenide; 9) Carbonate; 10) Sulfate; 11) Nitrate; 12) Phosphate; 13) Verschiedenes (Chromeisen, Borate, Molybdate etc.); 14) Silicate. Dies ist gewiss eine recht passende Einteilung. Dafür, dass dieselbe beim Cement, welcher teils unter „Carbonate", teils unter „Silicate" behandelt wird, nicht stricte beachtet ist, ist kein triftiger Grund ersichtlich. Das folgende Capitel behandelt die nicht metallischen Stoffe (Kohlen, Schwefel, Mineralsäuren). Dann folgt die Bestimmung der Mineralbestandteile in organischen oder organisirten Stoffen (hier auch Untersuchung auf Mineralgifte). Ein anderer Abschnitt behandelt die Wasseruntersuchung, wobei auch die bacteriologische Analyse berücksichtigt wird. Dann folgen die Maassanalyse, die elektrolytische Analyse und in einem Schlusscapitel „verschiedene" Methoden, zu welchen die Spectralanalyse, die Lötrohranalysen, die colorimetrische und mikrochemische Analyse gerechnet werden. Dieser reichhaltige und gut geordnete Stoff ist kurz und klar behandelt, viele Apparate sind bildlich dargestellt, sogar, was wol entbehrlich gewesen wäre, eine Spritzflasche (pissette). Im allgemeinen sind nur bewährte Methoden angegeben. Häufig ist auch, was sehr zu loben ist, der Verlauf der Reactionen durch thermochemische Gleichungen erklärt.

Tome V. Applications de Chimie inorganique; 2° partie, Métallurgie. ***E. Cumenge*** et ***E. Fuchs***, L'Or. 2me section. 1892, 8°, 338 S.

Nachdem früher bereits die Metallurgie des alluvialen Goldes und der goldhaltigen Quarze behandelt worden ist,[1]) finden jetzt die goldhaltigen Silbererze eine eingehende Bearbeitung. Zunächst werden die Amalgamations-, dann die Auslaugeverfahren beschrieben. Die wichtigsten Einrichtungen werden durch gute Abbildungen veranschaulicht. Ein folgender Teil beschäftigt sich mit der Behandlung der Mineralien und Hüttenproducte, welche Gold, Silber und Kupfer bezw. Blei enthalten. Dann wird die Abscheidung der edeln Metalle durch Affinirung und dgl. beschrieben, und das Schlusscapitel enthält die neueren elektrolytischen Verfahren. Die wissenschaftlichen Grundlagen der letzteren sind mit grosser Klarheit entwickelt, so dass dieser Teil sehr lehrreich ist. Wegen der Reichhaltigkeit seines Inhalts ist das Werk ein vorzügliches Nachschlagebuch.

Tome X. Applications de Chimie organique. ***M. Urbain***, La conservation des substances alimentaires. 1892, 8°. 96 S.

Der wichtige Gegenstand der Nahrungsmittel-Conservirung ist hier in eingehender Weise behandelt. Der Verf. teilt seinen Gegenstand ein in: Conservirung durch Austrocknung, durch Einsalzen, durch Anwendung antiseptischer Mittel, durch Sterilisirung mittelst Wärme und durch Luftabschluss, durch Einwirkung der Kälte. Daran schliesst sich eine kurze Beschreibung bewährter Kälteerzeugungs-Maschinen. Wenn auch das Buch, besonders

[1]) Techn.-chem. Jahrb. **12**, 563.

soweit die in zahlreicher Menge vorgeschlagenen Antiseptica in Betracht kommen, nicht erschöpfend ist, so erfahren wir doch viel neue Versuchsergebnisse, und deshalb, sowie wegen der Aufstellung richtiger Grundsätze für die Conservirung verdient dasselbe einen hervorragenden Platz in der technischen Litteratur.

Encyklopädie der Naturwissenschaften. Breslau, Trewendt. *A. Ladenburg*, Handwörterbuch der Chemie. 16. Liefg. 10. Bd. 47. bis 53. Liefg.

Der neunte Band schliesst mit den Artikeln Pyridazine und Pyrimidine; der zehnte enthält folgende Abhandlungen. Pyrazine (S. 1—21) von *Dürkopf;* Pyrrol (S. 21—52) von *Ciamician;* Pyrrazol (S. 52—70) von *Balbiano;* Pyron (S. 71—78) von *Dürkopf;* Quecksilber (S. 79—168) von *R. Biedermann;* Reten (S. 169—183) von *Ahrens;* Rhodium (S. 183—200) von *R. Biedermann;* Rubidium (S. 200—207) von Demselben; Ruthenium (S. 208—221) von Demselben; Säuren (S. 222—229) von *Ladenburg;* Säuren mehrbasische (S. 225—347) von *Ahrens;* Salicylsäure (S. 347—420) von *Bunzel;* Samarium (S. 420—425) von *R. Biedermann;* Samen (S. 425 bis 429) von *E. Salkowski;* Sauerstoff (S. 429—471) von *R. Biedermann;* Scandium (S. 471—474) von Demselben; Schwefel (S. 474—570) von *Ahrens;* Seifen (S. 571—585) von *C. Deite;* Selen (S. 586—625) von *K. Seubert;* Senföle (S. 625—634) von *Ahrens;* Silber (635—727) von *R. Biedermann;* Silicium (S. 727—775) von *Matzdorff.* Der elfte Band beginnt mit Spectralanalyse (S. 1—45) von *Dieterici;* Speichel (S. 45—50) von *E. Salkowski.*

Fischer, F. und *H. Krause*, Leitfaden der Chemie und Mineralogie. 3. Aufl. VIII, 280 S. ill. Hannover, Hahn. *M* 3.

Fischer, H., Lehrbuch der Chemie für Mediciner. Unter Zugrundelegung des Arzneibuches f. das Deutsche Reich. XVI, 646 S. ill. Stuttgart, Enke. S. 14.

Flückiger, F. A., Reactionen. Eine Auswahl in pharmaceut. Hinsicht wichtiger Präparate der organischen Chemie in ihrem Verhalten zu den gebräuchlichen Reagentien. VII, 166 S. Berlin, Gaertner. *M* 4.

Frébault, A., la Chimie contemporaine. Système atomique; théorie et notation, comparaison avec les équivalents. VII, 423 p. Paris, Masson.

Gautier, A., Cours de Chimie. T. 3 et dernier: Chimie biologique. XV, 828 p. ill. Paris, Savy. fr. 18.

Gautier, H., et *G. Charpy*, Leçons de chimie. VII, 469 p. ill. Paris, Gauthier-Villars. fr. 9.

Grimaux, E., l'Oeuvre scientifique *d'Auguste Cahours.* 16 p. Paris, May et Motteroz.

Haas, Ph., Ritter v., Tabelle zur qualitativen chemischen Analyse. 31 S. Wien, Deuticke. *M* 3.

Handwörterbuch, neues der Chemie. Red. v. *Fehling*, fortgesetzt von *C. Hell.* 70., 71 u. 72. Lfg. Braunschweig, Vieweg & Sohn. à *M* 2,40.

Hempel, W., Methods of Gas Analysis. Translated from the 2d. German edit. by *J. M. Dennis.* 384 p. London, Macmillan. sh. 7,6.

Hlasiwetz, H., Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 10. Aufl. bearb. von *R. Benedikt.* 57 S. Wien, Deuticke. *M* 1.

Hoff, J. H. van't, Stereochemie. Nach H.'s „Dix années dans l'histoire d'une théorie." Unter Mitwirkung d. Verf. neu bearb. v. *W. Meyerhoffer.* VIII, 128 S. ill. Wien, Deuticke. *M* 4.

Jahn, H., Die Grundsätze der Thermochemie und ihre Bedeutung für die theoretische Chemie. 2. Aufl. IX, 173 S. Wien, Hölder. *M* 4,80.

Der in der Praxis stehende Chemiker kann oft nicht leicht den Fortschritten der Wissenschaft folgen. Für ihn vornehmlich sind knapp und

allgemein verständlich gehaltene, von mathematischen Entwickelungen nur das Notwendigste und Elementarste bringende Bücher, welche den Leser über den augenblicklichen Standpunkt der theoretischen Chemie aufklären, sehr willkommen. Im letzten Jahrgange[1]) haben wir als ein für solche Selbstunterrichtszwecke vorzüglich geeignetes Buch *Lothar Meyer's* „Grundzüge der theoretischen Chemie" bezeichnet. Heute können wir als ein nicht minder zu empfehlendes Buch für ein Teilgebiet der theoretischen Chemie *Jahn's* „Grundsätze der Thermochemie" hinzufügen. Immer mehr empfindet es der technische Chemiker, dass ihm das Verständnis der Thermochemie unentbehrlich ist, nicht nur zur richtigen Beurteilung der Wärmeerzeugung, sondern bei jedem chemischen Processe überhaupt. Allen diesen, welche sich über die Grundprincipien der Thermochemie rasch orientiren wollen, ist das *Jahn*'sche Buch bestens zu empfehlen. *ß.*

Jammes, L., Aide mémoire de pharmacie chimique. 280 p. ill. Paris, Baillière et fils. fr. 3.

Jungfleisch, E., Manipulations de chimie. Guide pour les travaux pratiques de chimie. 2me édit. 1re partie. p. 1 à 640 ill. Paris, Baillière et fils.

Kolbe, H., a short Text-Book of Inorganic Chemistry. Translated by *T. S. Humpidge*. 3me édit. 630 p. London, Longmans. sh 8,6.

Krauch, C., Essai de pureté des réactifs chimiques. Guide pratique à l'usage des laboratoires de chimie et de microbiologie. Edit. française annotée par J. Delaite. XVI, 264 p. Liège, Nierstrasz. fr. 7.

Krüss, G., Specielle Methoden der Analyse. Anleitung zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie. XII, 104 S. Hamburg, Voss. *M* 3,50.

Die „speciellen" Methoden der Analyse, welche der Verf. in dieser Schrift behandelt, sind: die Bestimmungen des specifischen Gewichtes fester und flüssiger Körper, die Bestimmungen des Moleculargewichts, die Bestimmung der specifischen Wärme, die qualitative Spectralanalyse, die Colorimetrie und quantitative Spectralanalyse, die Polarisationsanalyse. Das Buch ist für die Chemiker, besonders die studirenden, sehr nützlich, zumal es häufig Hinweise auf die zum Verständnis und zur Deutung der Beobachtungen erforderlichen theoretischen Sätze enthält. Die Form, welche der Verf. diesen Hinweisen zu geben beliebt, kurze Fragen, oft nur Fragezeichen, will uns allerdings nicht recht zusagen.

Landauer, J., Blowpipe Analysis. Authorised English edition by *Taylor*. 2. edit. 176 p. London, Macmillan. sh. 4,6.

Larkin, C. and *R. Leigh*, Outlines of practical physiological Chemistry. 2. edit. London, Lewis. sh. 2,6.

Lavoisier, Oeuvres de, publiées par les soins du ministre de l'instruction publique. T. 5: Mémoires de géologie et de minéralogie; Notes et Mémoires divers de chimie; Mémoires scientifiques et administratifs sur la production des salpêtres et sur la régie des poudres. III, 754 p. ill. Paris, impr. nationale.

Loridan, F., Cours élémentaire de Chimie. 303 p. ill. Paris, Poussielgue.

Lorscheid, J., Lehrbuch der anorganischen Chemie mit einem kurzen Grundriss der Mineralogie. 12. Aufl. bearb. von *H. Hovestadt*. VIII, 364 S. ill. Freiburg, Herder. *M* 4.

Luff, A. P., a Manual of Chemistry, Inorganic and Organic. Ill. 536 p. London, Cassel. sh. 7,60.

Mendelejeff, D., the Principles of Chimistry. Translated form the

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 13, 584.

Russian by *G. Kamensky*, edited by *A. J. Greenaway*. 2 vols. 1110 p London, Longmans. sh. 36.

Mendelejeff, D., Grundlagen der Chemie. Aus dem Russischen übersetzt von *L. Jawein* und *A. Thillot*. 6—8 (Schluss-) Lieferung. St. Petersburg, Ricker. à ℳ 3.

Meyer, L., Outlines of Theoretical Chemistry, translated by *P. Ph. Bedson* and *W. Carleton Williams*. 228 p. London, Longmans.

Mitteregger, J., Lehrbuch der Chemie für Oberrealschulen. 2 Thle. 4. Aufl. Wien, Hölder. ℳ 2,16.

Ostwald, W., Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 2 Bd. Chemische Energie. 1. Hälfte. 2. Aufl. 528 S. ill. Leipzig, Engelmann. ℳ 16.

Otto's, F. J., Anleitung zur Ausmittelung der Gifte und zur Erkennung der Blutflecken bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen. 6. Aufl. neu bearb. von *R. Otto*. 2. Abdr. XVII, 261 S. ill. Braunschweig, Vieweg & Sohn. ℳ 7.

Pollacci, E., Corso di chimica medicofarmaceutica. Parte organico. Milano, Frat. Dumolard. ℳ. 16.

Poisson, A., Théories et Symboles alchimistes. Le Grand Oeuvre, suivi d'un essai sur la bibliographie alchimique du XIX siècle. XII, 184 p. ill. Paris, Bibliothèque Chacornai.

Repetitorium, kurzes, der Chemie. 1. Anorganische Chemie. 128 S. 2. Organische Chemie. 108 S. Wien, Breitenstein. à ℳ 1,85.

Richter, V. v., Chemistry of the Carbon Compounds. Translated by *E. F. Smith*. 2. edit. 1050 p. London, Paul. sh. 20.

Roscoe, Sir H. E., and *C. Schorlemer*, a Treatise on Chemistry. Vol. 3. The Chemistry of the Hydrocarbons and their Derivatives, or Organic Chemistry. Part. 6. 586 p. London, Macmillan. sh. 12.

Roscoe, Sir H. E., Lessons in Elementary chemistry, Inorganic and Organic. 6 edit. 514 p. London, Macmillan. sh. 4,6.

Scheele, C. W., sämtliche physikalische und chemische Werke, nach dem Tode des Verf.'s gesammelt und in deutscher Sprache herausgegeben von *S. F. Hermbstädt*. 2 Bd. 2. Aufl. (Anastatischer Neudruck.) XXXII, 264 u. 446 S. Berlin, Mayer und Müller. ℳ 14.

v. Schmid, A. E., Leitfaden für den Unterricht in der Chemie an Handelsschulen. Graz, Leuschner und Lubensky 1892. ℳ 1,80.

Angesichts der stark angewachsenen Litteratur für den chemischen Unterricht, ist es ausserordentlich schwierig, überhaupt noch etwas Neues und Charakteristisches zu bieten und nicht auf den vielbetretenen Pfaden altgewohnter Darstellung zu wandeln. Des Verf.'s Büchlein, für ein ganz specielles Laien-Publicum, die Besucher von Handelsschulen bestimmt, löst indessen seine Aufgabe, diesen eine Vorbereitung für den späteren Unterricht in Waarenkunde und chemischer Technologie zu geben, in anerkennenswerter Weise. Die Auswahl des Stoffes ist eine glückliche. Entsprechend den praktischen Zwecken des Buches wurde der Metallurgie eine etwas ausführlichere, durch Illustration unterstützte Beschreibung gewidmet. *β.*

Schmidt, E., Ausführliches Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie. 1. Bd. Anorganische Chemie. 3. Aufl. 1. Abth. Metalloïde. Braunschweig, Vieweg & Sohn.

Scott, A., Introduction to Chemical Theory. 266 p. London, Black. sh. 5.

Sibson, A., Agricultural Chemistry. 340 p. London, Routledge. sh. 3,6.

Spirgatis, H., Anleitung für die qualitative chemische Analyse. 3. Aufl. Neu bearbeitet von *Pieszczek*. IV, 72 S. Königsberg, Beyer. ℳ. 2,80.

Treadwell, F. P. et *V. Meyer*, Guide pratique pour l'analyse qualitative. Traduit sur la 3me édit. allemande par *M. G. Jaubert*. 8 S. ill. Berlin, Dümmler. ℳ 3.

Troost, L., Précis de chimie. 24me édit. 348 p., fig. Paris, Masson.

Vaubel. W., das Stickstoff-Atom. 8 S. Leipzig, Barth. ℳ 0,50.

Waeber, R., Lehrbuch für den Unterricht in der Chemie mit besonderer Berücksichtigung der Mineralogie und chemischen Technologie. 8. Aufl. 263 S. ill. Leipzig, Hirt & Sohn. ℳ 2,50.

Watts. W. M., Introduction to the Elements of Chemistry. 128 p. London, Nisbet. sh. 1.

Watt's Dictionary of Chemistry. Revised and entirely re-written by *E. Foster Morley* and *M. M. Pattison Muir*. (4 vols.) Vol. 3. 872 p. London, Longmans. sh. 50.

Weselsky, P., und *R. Benedikt*, 30 Uebungsaufgaben als erste Anleitung zur quantitativen Analyse. 2. Aufl. VIII, 38 S. ill. Wien, Deuticke. ℳ 1,25.

Whiteley, R. L., Chemical Calculations. 114 p. London, Longmans. sh. 2.

Wilbrand, F., Leitfaden für den methodischen Unterricht in der anorganischen Chemie. 6. Aufl. 360 S. ill. Hildesheim, Lax. ℳ 3,60.

Wilde, H., über den Ursprung der elementaren Körper und über einige neue Beziehungen ihrer Atomgewichte. (Deutsch und englisch.) IV, 17 und V, 20 S. mit 1 Tab. Berlin, Friedländer & Sohn. ℳ 4.

Wurts, A., Leçons élémentaires de chimie moderne. 6me édit. 832 p. ill. Paris, Masson.

3. Chemische Technologie.

Andrieu, P., Instructions pour l'usage de l'oenoscope (dosage exacte de l'alcool dans les vins et dans tous les liquides alcooliques). 16 p., ill. Paris, Bouisseren fils et Co.

Arends, G., Synonymen-Lexikon. Eine Sammlung der gebräuchlichsten gleichbedeutenden Benennungen aus dem Gebiete der technischen und pharmaceut. Chemie, der Pharmakognosie und der pharmaceut. Praxis. 9. bis 11. Lfg. Leipzig, Fr. Pfau. ℳ 1.

Barbet, E., les appareils de distillation et de rectification. Etude comparative de leur consommation de vapeur et de résultats obtenus comme purifications de l'alcool. Théorie de la rectification; Epuration des eaux-de-vie, tafias, genièvres etc. 204 p., ill. Paris, Masson. fr. 5.

Beauvisage, G., les Matières grasses. Caractères, falsifications et essai des huiles, beurres, graisses, suifs et cires. 324 p. avec fig. Paris, Baillière et fils. fr. 4.

Beck, L., die Geschichte des Eisens in technischer und kulturgeschichtlicher Beziehung. 1. Abt. Von der ältesten Zeit bis um das Jahr 1500 n. Chr. 2. Aufl. 4.—6. (Schluss-)Lfg. Braunschweig, Vieweg & Sohn.

Belelubsky, C., technische Bedingungen für die Uebernahme der Portland-Cemente in Russland. Mit einer Einleitung als Beitrag zur Vereinheitlichung der Prüfungsmethoden. 30 S. St. Petersburg, Eggers & Co. ℳ 0.80.

Benedikt, R., Analyse der Fette und Wachsarten. 2. Aufl. IX, 465 S., ill. Berlin, Springer. ℳ 9.

Biltz, E., der Schutz des Chloroforms vor Zersetzung am Licht und sein erstes Vierteljahrhundert. 58 S. Erfurt. Otto. ℳ 1.

Blair, A. A., die chemische Untersuchung des Eisens. Deutsche Ausgabe von *L. Rürup*. 257 S., ill. Berlin, Springer. ℳ 6.

Blair, J. A., the organic analysis of Potable Waters. 2 edit. 120 p. London, Churchill. sh. 3,6.

Boeckmann, Friedr., Chemisch-technische Untersuchungsmethoden der Gross-Industrie, der Versuchsstationen und Handelslaboratorien. Unter Mit-

wirkung mehrerer Chemiker. 1. Band, ill., gr. 8° V. und 1144 S. 2. Band, ill., 799 S. Berlin, Jul. Springer, 1893.

Dieses hervorragende Werk unseres verehrten Mitarbeiters hat in seiner neuen Gestalt einen bedeutenden Zuwachs gegenüber der früheren Auflage erfahren. Einige Abschnitte, wie die über Thonerdeverbindungen, Wasserglas, Eisenlegirungen, Cellulose, Arzneimittel, Harze und Lacke, Leder, Tinte, Türkischrotöl u. a. sind neu hinzugekommen, andere sind neu bearbeitet und erweitert worden. Unter diesen Erweiterungen finden wir eine grössere Anzahl neuer analytischer Methoden, die hier zum ersten Male veröffentlicht werden. Wir können an dieser Stelle nicht auf Einzelheiten eingehen, müssen aber das nachdrücklich hervorheben, dass das *Boeckmann*'sche Werk neben seiner absoluten Zuverlässigkeit und Vollständigkeit einen grossen Vorzug vor anderen Büchern ähnlicher Art aufweist. Es ist nicht eine trockne Aneinanderreihung analytischer Verfahren, sondern es giebt auch bei den einzelnen Gegenständen eine, wenn auch kurze, doch erschöpfende Darstellung der Fabrikation und der Eigenschaften des fabricatorischen Erzeugnisses, wobei stets die Betrachtung sich bis auf die Ergebnisse der jüngsten Zeit erstreckt. Besonders ist dies bei den, meistens aus der Feder des Herausgebers stammenden Capiteln der Fall, welche der anorganischen chemischen Grossindustrie gewidmet sind. Hierdurch wird der Analytiker gleich vortrefflich orientirt, er weiss, worauf es ankommt, und hat nicht nötig, erforderlichenfalls sich erst in Specialwerken zu unterrichten.

Der erse Band behandelt im wesentlichen die unorganischen Producte, die Heiz- und Leuchtstoffe, die Schmier- und Dichtungsmittel, sowie die hygienischen Untersuchungen. Im zweiten Bande werden behandelt: die Farbenchemie, die Kohlehydrate und Gärungsgewerbe, die Fettindustrie, Cellulosefabrikation, Papier, Gerbstoffe, Nahrungsmittel, Futterstoffe, die medicinische und gerichtliche Chemie. Ein in Aussicht gestellter dritter Band soll vornehmlich eine Auswahl von analytischen Hülfszahlen und Tabellen, sowie Beschreibungen specieller analytischer Apparate enthalten. Der Herausgeber und seine 27 Mitarbeiter haben als Fachmänner, die auf der Höhe ihres Berufes stehen, die einzelnen Artikel bearbeitet, und so ist damit ein Werk geschaffen, das wir als ein „Standard Work" bezeichnen müssen, und welches der deutschen chemischen Litteratur zum Ruhme gereicht.

Brestowski, A., Handwörterbuch der Pharmacie, praktisches Handbuch für Apotheker, Aerzte, Medicinalbeamte und Drogisten. Wien und Leipzig, Braumüller, 1892.

Von diesem unter Mitwirkung von 40 Mitarbeitern in circa 24 Lieferungen (à ℳ 2,40) herausgegebenen Werke liegen uns die vier ersten Lieferungen in gefälliger Ausstattung vor. Das Handwörterbuch will ein kurzes, alphabetisch geordnetes Wörterbuch des pharmaceutischen Wissens sein. Neben den eigentlichen pharmaceutischen Wissensfächern haben auch Chemie, Lebensmittelchemie, chemisch-analytische Methoden, Mikroskopie, Mineralogie, Botanik, Geologie, Hygiene, Bacteriologie, Physiologie, eingehende Berücksichtigung gefunden. Das Werk zerfällt in zwei Bände, von denen der erste den allgemeinen (theoretischen) und der zweite den speciellen (praktischen) Teil enthält. Im ersten Bande findet sich die Behandlung des ganzen Stoffes in alphabetischer Reihenfolge, der zweite Band wird sich ausschliesslich mit den galenischen Präparaten, den verschiedenen Vorschriften für alle einschlägigen Handverkaufsartikel und den pharmaceutischen Nebenindustrien, sowie den verschiedenen Specialitäten und Geheimmitteln befassen. *β.*

Buchner, G., Recepte für die Werkstätten-Praxis. Eine Sammlung rationeller Vorschriften für alle in den Werkstätten der Metallindustrie vorkommenden Arbeiten. 114 S. Berlin, Polytechnische Buchhandlg. ℳ 1,50.

Burcker, E. Traité des falsifications et altérations des substances alimentaires et des boissons. IV, 478 p., ill. Paris, Doin. fr. 10.

Burnell, G. R., Treatise on Limes, Cements, Mortars, Concretes, Mastics, Plastering. 14 edit. 144 p. London, Lockwood. sh. 1,6.

Chapel, E., le Caoutchouc et la Guttapercha. XIII, 602 p., ill. Paris, Marchal et Billard. fr. 20.

Chemical Manufactures Directory. 24 edit. Carefully corrected. London, Simpkin. sh. 2,6.

Coëtlogon, G. de, le Tannage électrique. Etude comparative des différents procédés. 24 p., ill. Paris, Michelet.

Coglievina, D., das Gas als Brennstoff im Dienste der Hauswirtschaft. VII, 52 S., ill. München, Oldenbourg. ℳ 1.

Dahlheim, C. F., Taschenbuch für den praktischen Papier-Fabrikanten. Anleitung zur rationellen Fabrikation des Papiers, Besprechung der Herstellung, der Surrogate und der Papier-Calculationen, nebst Anhang mit Mitteilungen aus der Theorie und Praxis. 2. Aufl. XI, 171 S. München Merhoff. ℳ 6.

Delmart, A., die Stück- und Kammgarnfärberei in ihrem ganzen Umfange. (In 20—24 Lfgn.) 1. Lfg. 40 S., ill. Reichenberg, Administration der „Wollen-Echtfärberei." ℳ 3.

Dépierre, J., Traité de la teinture et de l'impression des matières colorantes artificelles. 2 partie: l'Alizarine artificielle et ses dérivés. II, 611 p., ill. Paris, Baudry et Co.

Deutsch, Henri, le Pétrole et ses applications. 320 p. avec. fig. Paris, Quantin. fr. 5.

Dubois, E., Produits naturels commerçables. Les Produits végétaux alimentaires. 432 p., ill. Paris, Doin. fr. 4.

Dürre, E. F., Anlage und der Betrieb der Eisenhütten. 3. Band. XXV, 850 S. 70 M. Leipzig, Baumgärtner. — Inhalt: Suppl. (35. und 36. Lfg.). Die neuen Cokesöfen. X, 102 S., ill.

Dürre, E. F., Handbuch des Eisengiessereibetriebes. Unter Berücksichtigung verwandter Zweige. 3. Aufl. 1. Bd. 2. Hälfte. 1. Lfg., ill. Leipzig, Felix. ℳ 10.

Ekelund, H., die Herstellung comprimirter Kohle aus Brenntorf. Aus dem Schwedischen. IV, 52 S. Leipzig, Quand & Händel. ℳ 1,50.

Emmerich, R. und *Trillich, H.*, Anleitung zu hygienischen Untersuchungen. 2. Aufl. München, Rieger. 1892. ℳ 8.

Wir haben bereits früher[1]) bei Besprechung der ersten Auflage die Vorzüge dieses Leitfadens hervorgehoben. Die zweite Auflage zeigt bei einem Zuwachs von etwa 100 Seiten im wesentlichen dieselbe Einteilung des Inhaltes wie die erste Auflage. Von neu hinzugekommenen Capiteln erwähnen wir die Bestimmung der pro Zeiteinheit durchfliessenden Wassermenge in Leitungsröhren, Canälen und Flüssen und die Oberflächengestaltung (Vermessen, Nivelliren) und Schichtung des Bodens. Die Neuaufnahme des „Wichtigsten der Stöchiometrie" (bei der Untersuchung der Luft) können wir nicht durchweg billigen. Es finden sich in diesem Capitel manche gar zu elementare Dinge erklärt, deren Kenntnis man bei jedem Arzte oder sonstigem Nichtchemiker, der derartige hygienische Untersuchungen anstellt, voraussetzen darf. *β.*

Engelmann, J., Rechts-Lexikon für Kaufleute und Gewerbetreibende. 2. Aufl. Erlangen, Palm & Enke. 1892. Broch. ℳ 10,20, geb. ℳ 12.

Wir können dies treffliche Handbuch den chemischen Industriellen bestens empfehlen. Der als namhafter Jurist und Socialpolitiker bekannte

[1]) Techn.-chem. Jahrb. 11, 580.

Director der kaufmännischen Hochschule in Köln giebt in dem Rechts-Lexikon auf alle wichtigeren Fragen des Handels- und Wechselrechtes, Concursrechtes, Gewerberechtes, der Steuergesetzgebung, des Versicherungswesens, der Gesetze zum Schutze des geistigen Eigentums, der Civilprocessordnung etc. unter alphabetisch geordneten Stichwörtern kurze, aber erschöpfende Antwort. Die Darstellungsweise ist frei von juristischen, dem Laien schwer verständlichen Ausdrücken. β.

Feret, R., Note sur les mortiers et bétons de ciment. 28 p., ill. Nancy, Berger-Levrault et Co.

Fischer, F., die Kunst der Glasmasse-Verarbeitung. VIII, 149 S., ill. Wien, Hartleben. *M* 4.

Fischer, F., das Wasser, seine Verwendung, Reinigung und Beurteilung, mit besonderer Berücksichtigung der gewerblichen Abwässer. 2. Aufl. VI, 284 S., ill. Berlin, Springer. *M* 8.

Fodor, E. de, die elektrische Schweissung und Lötung. XVI, 226 S., ill. Wien, Hartleben. *M* 3.

Fontaine, H., Electrolyse. Renseignement pratique sur le nickelage, la dorure, le traitement des métaux, le blanchiment etc. au moyen de l'électricité. 2 édit. VIII, 439 p., ill. Paris, Baudry et Co.

Frütsch, J., Fabrication de la Fécule et de l'Amidon. 320 p., ill. Paris, Tignol. fr. 6.

— Nouveau Traité de la fabrications des liqueurs d'après les procédés les plus récents. XII, 554 p., ill. Paris, Masson.

Frühling, R., Anleitung zur Ausführung der wichtigsten Bestimmungen bei der Boden-Untersuchung. VIII, 46 S. ill. Braunschweig, Vieweg & Sohn. *M* 1,80.

Frühling und *Schulz*, Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Producte, Nebenproducte und Hülfssubstanzen. Braunschweig, Vieweg & Sohn. 1891. 4. Aufl. *M* 12.

Das vorliegende Buch, welches in allen mit Zucker-Untersuchungen sich beschäftigenden Laboratorien eine internationale Verbreitung gefunden hat, bedarf keiner weiteren Empfehlung mehr. Der Laboratoriumschemiker von Zuckerfabriken, der Handelschemiker, der Studirende technischer Fachschulen wird es ebenso praktisch und zuverlässig beim Gebrauche finden, wie der Chemiker, welcher sonst weniger mit Zucker-Analysen sich beschäftigt und in Ausnahmefällen es zu Rate zieht. Ein Hauptvorzug des Buches ist die klare, durch gute Abbildungen unterstützte Beschreibung der einzelnen analytischen Methoden und Operationen. Jede wichtigere Bestimmung wird an einem ausführlichen Beispiele erörtert. Ausser Zucker, zuckerhaltigen Stoffen, Knochenkohle, Kalkstein und Kalk, strontiumhaltigen Fabrikationsproducten und Saturationsgasen finden Wasser, Soda, Aetznatron, Salzsäure, Schwefelsäure, Brenn- und Heizstoffe, Rauch- und Ofengase, Melassen-Schlempekohle, künstliche Düngemittel und Prüfung des Zuckerrübensamens Berücksichtigung. Ein Anhang lehrt die Untersuchung von Dextrose- und Maltose-Fabrikaten und die Bereitung und die Prüfung von in Zuckerfabriken gebräuchlichen Reagentien und titrirten Flüssigkeiten. Eine Reihe Tabellen bildet den Schluss des nunmehr auf 27 Druckbogen angewachsenen Buches. β.

Ganswindt, A., Lehrbuch der Baumwollengarn-Färberei. 4. Abth. München, Callwey. *M* 10. — Inhalt: Die Gerbstoffe als Beizen. VII, 144 S. ill.

Gasc, Alfr., Industrie des phosphates et superphosphates. 38 p. Liège, Nierstrasz. fr. 1,25.

Georgievics, G. v., der Indigo, vom praktischen und theoretischen Standpunkt dargestellt. Ill. VII, 186 S. Wien, Deuticke. *M* 6.

Goldberg, A. und *Goldberg, O.*, Die natürlichen und künstlichen Mineralwässer. Weimar, Voigt. 1892. ℳ 6.

Das Buch beschäftigt sich zunächst mit den einzelnen Bestandteilen, der Einteilung und der Entstehung der natürlichen Mineralwässer, worauf ausgewählte Analysen von je einigen Vertretern der hauptsächlichsten Gruppen folgen. Alsdann wird die Fabrikation der künstlichen Mineralwässer eingehend besprochen, wobei zunächst als Rohmaterialien Wasser und (gasförmige und flüssige) Kohlensäure, sodann die verschiedenen notwendigen Chemikalien, endlich die Apparate zur Mineralwasserfabrikation abgehandelt werden. Soweit ist das Buch von dem Chemiker Dr. *Goldberg* geschrieben. Besonderes Interesse bildet der alsdann folgende Abschnitt des Arztes Dr. *Goldberg* über die physiologischen Wirkungen der Mineralwässer. Mit Mitteilungen verschiedener Recepte zur Herstellung von mit Kohlensäure imprägnirtem Wasser zum Selbstgebrauch sowie mit Abdruck gesetzlicher Bestimmungen schliesst das Buch. *β.*

Goppelsröder, Fr., Studien über die Anwendung der Elektrolyse zur Darstellung, zur Veränderung und zur Zerstörung der Farbstoffe, ohne oder in Gegenwart von vegetabilischen oder animalischen Fasern. Sep.-Abdr. aus der „Elektrotechn. Rundschau".

Der Aufsatz behandelt in interessanter Weise die von dem Hrn. Verf. auf der elektrotechnischen Ausstellung in Frankfurt a. M. vorgeführten Objecte, auf elektrochemischem Wege hervorgerufene Bildungen organischer Farbstoffe. Wir haben schon wiederholt auf dieses einer vielseitigen Anwendung fähige Verfahren hingewiesen. Es erscheint befremdend, dass die technische Ausführung desselben in grösserem Maassstabe noch auf sich warten lässt.

Griffiths, A. B., Treatise on Manures or the Philosophy of Manuring. 2 edit. 448 p. London, Whittacker. sh. 7,6.

Halphen, G., la Pratique des essais commerciaux et industriels. Matières minérales. XII, 342 p. ill. Paris, Baillière et fils.

Handbuch der chemischen Technologie. Bearbeitet und herausgegeben von *P. A. Bolley* und *K. Birnbaum*. Fortgesetzt von *C. Engler*. 6. Bd. 6. Gruppe. 2. Abt. Braunschweig, Vieweg & Sohn. ℳ 6.

Inhalt: Handbuch der Sprengarbeit. Von *O. Guttmann*. XI. 98 S. ill.

Hartmann, F., das Verzinnen, Vernickeln, Verstählen und das Ueberziehen von Metallen überhaupt. 3. Aufl. VIII, 220 S. ill. Wien, Hartleben. ℳ 3,80.

Hauenschild, H., die Kessler'schen Fluate. Neue Mittel zur Erhärtung und Conservirung von weichen Kalksteinen, Sandsteinen, Mörtel, Cementwaren, Gyps und Terracotten. Nach der franz. Aufl. mit Genehmigung des Erfinders übersetzt. 31 S. Berlin, Polytechn. Buchhandlg. ℳ 0,60.

Henrivaux, J., la résistance du verre. 23 p. ill. Paris, 4 rue Antoine Dubois.

Heppe, G., *Merck*'s Warenlexikon für Handel, Industrie und Gewerbe. Unter Mitwirkung von *Brauer*, *Degener*, *Fuchs*, *Lomer*, *Lüdecke*, *Martin* und *Rudel*. 4. Aufl. Leipzig, Glöckner. 1891.

Dieses in 20 Lieferungen mit anerkennenswerter Pünktlichkeit bereits vollzählig erschienene Lexikon erfüllt seinen Zweck, ein praktisches Nachschlagebuch für den Kaufmann, Fabrikanten, Drogisten, Apotheker, sowie Zoll- und Steuerbeamten zu sein, in vollkommener Weise. Von den einzelnen Handelsartikeln werden neben Herstellung, Eigenschaften, Verwendung die verschiedenen Handelssorten, Productions-, Preis-, Zollverhältnisse, die Art des Transportes und der Aufbewahrung, die Zahlen der Ein- und Ausfuhr und sehr häufig auch die lateinischen, französischen, englischen, italienischen, spanischen Namen mitgeteilt. Am Schlusse des Lexikons ist der deutsche Zolltarif ausführlich mitgeteilt, erläutert und durch ein alphabetisches

Verzeichnis der im Tarif genannten Waaren ergänzt. Alle wichtigeren Handelsartikel (wie Baumwolle, Eisen, Steinkohle etc.) werden in ausführlicheren, sehr anregenden Abhandlungen besprochen. *β.*

Herzfeld, J., die Praxis der Färberei von Baumwolle, Wolle, Seide, gemischten Geweben etc. Unter Berücksichtigung der Appretur. Ill. (In 10—12 Lfgn.) 1. u. 2. Lfg. 40 S. Berlin, Fischer. *M* 1.

Heusinger von Waldegg, E., die Ziegel-, Röhren- und Kalkbrennerei in ihrem ganzen Umfange und nach den neuesten Erfahrungen. 4. Aufl. bearb. von *P. Kayser*. 2. Tl. Die Kalk- u. Cementbrennerei. XII, 409 S. ill. Leipzig, Thomas. *M* 10.

Hirzel, H., Toiletten-Chemie. 4. Aufl. VIII, 526 S. ill. Leipzig, Weber. *M* 7,50.

Hjorns, A. H., Practical Metallurgy and Assaying. 482 p. London Macmillan. *M* 6.

Hoffer, R., Kautschuk und Guttapercha. Für die Praxis bearbeitet. 2. Aufl. VII, 227 S. ill. Wien, Hartleben. *M* 3,25.

Hubert, Paul, les Phosphates de chaux naturelles; recherches des gisements, essais chimiques, extraction, phosphates industrielles, superphosphates. Ill. Paris, Baudry et Co. fr. 3,50.

Hughes, S., Gasworks: their construction and arrangement, and the manufacture and distribution of Coal Gas. 8 edit. by *W. Richards*. 430 p. London, Lockwood. *M* 5,60.

Hurst, G. H., Silk dyeing, printing, and finishing. Ill. London, Bell & Son. sh. 7,6.

Jean, F., Chimie analytique des matières grasses. 640 p. ill. Paris, Roussel & Co. fr. 20.

Iron and Steel Maker, being detailed description of various processes for the conversion of the ores of Iron into Pig Iron or Cast Iron, Wrought or Malleable Iron and the different qualities of Steel. Edited by *F. Joynson*. Ill. 454 p. London, Ward & Lock. sh. 5.

Karmarsch und *Heeren's* Technisches Wörterbuch. 3. Aufl. ergänzt und bearb. von *Kick* und *Gintl*. 105.—107. Lfg. ill. *M* 2.

Kleyer, A., die Chemie in ihrer Gesamtheit bis zur Gegenwart und die chemische Technologie der Neuzeit. 80.—87. Heft. Stuttgart, Maier. à *M* 0,25.

Knab, L., Traité des alliages et des dépôts métalliques. 838 p. ill. Paris, Steinheil. fr. 20.

Koller, Th., „Die Surrogate." Ihre Darstellung im Kleinen und deren fabrikmässige Erzeugung. Frankfurt a. M., 1893, Bechhold.

Bei der zunehmenden Bedeutung der Fabrikation von Ersatzstoffen können die hierfür sich irgendwie interessirenden Techniker dem Verf. für seine mit kritisch sichtender Hand zusammengestellte Monographie nur dankbar sein. Bis jetzt existirte kein derartiges Handbuch. Verf. als langjähriger Herausgeber der „Neuesten Erfindungen und Erfahrungen" war jedenfalls in hervorragender Weise zu dieser mühevollen Arbeit geeignet. Das Buch, auf welches wir auch namentlich alle diejenigen, welche sich mit Patenten zu befassen haben, aufmerksam machen, behandelt der Reihe nach die Ersatzstoffe des Baugewerbes und der Kunstindustrie, der Ueberzugstechnik, der mechanischen Technik, des Buchgewerbes, für Tier- und Pflanzenfaser, der chemischen Industrie, der landwirtschaftlichen Gewerbe, sowie der Nahrungs- und Genussmittel. *β.*

Krebs, Léon, Traité de la fabrication des boissons économiques et liqueurs de tables. II. 464 p. Paris, Garnier frères.

Kuhn, H., die Baumwolle. ihre Cultur, Structur und Verbreitung. XV, 284 S. ill. Wien, Hartleben. *M* 7,20.

Lambert, A. A., l'Extraction de chlorure de potassium des eaux de la mer. Lille, impr. Danel.

Lau, L., und *A. Hampe*, praktischer Unterricht in der heutigen Wollenfärberei. VII, 152 S. Wien, Hartleben. ℳ 2,50.

Lee, J. B., Indigo Manufacture: a practical and theoretical guide to the production of the dye. 136 p. London, Thacker. sh. 7,6.

Lehner, S., die Kitte und Klebmittel. 4. Aufl. VIII, 114 S. Wien, Hartleben. ℳ 1,80.

Lepsius, B., Das alte und das neue Pulver. Vortrag. Sonderabdruck Leipzig, Vogel. 1891.

Die Lectüre dieser Broschüre ist allen denjenigen zu empfehlen, welche sich über die seit den letzten Jahren in der Herstellung der Militär-Pulver vollzogenen revolutionären Aenderungen und ihre in den Fortschritten der Waffentechnik basirenden zwingenden Ursachen ein klares, wenn auch nur in allgemeinen Umrissen gegebenes Bild verschaffen wollen. Bekanntlich ist ein Mitarbeiter unseres Jahrbuches, *W. Will*, mit der wichtigen Mission betraut, die chemischen Eigenschaften unserer neuen rauchlosen Militärpulver zu studiren. Das Princip bei Herstellung dieser Pulver besteht in Gelatiniren der Schiessbaumwolle mittelst Nitroglycerins oder mittelst anderer Substanzen. Die Schiessbaumwolle geht hierbei unter völliger Aenderung ihrer Structur in eine homogene, durchscheinende, gallertartige Masse über. Wird das aufgenommene Lösungsmittel durch Ausgiessen, Ausschleudern oder durch Verdunsten entfernt, so nimmt sie an Consistenz zu und bildet schliesslich eine plastische Gelatine, welche man durch Pressen oder Zerschneiden in jede beliebige Form bringen kann. Gewöhnlich benutzt man jetzt für Kanonenpulver cubische Körner, für Gewehrpulver kleine viereckige Blättchen. Lässt man das Lösungsmittel schliesslich ganz verdunsten, so hinterbleibt eine elastische, durchscheinende gummi- oder hornähnliche Masse. Durch unwirksame Zusätze, welche man gleichzeitig mit der Schiessbaumwolle in Lösung bringt, kann man die rauchlosen Pulver jeder bestimmten Waffengattung anpassen. Sind die ballistischen Elemente gegeben, der Kammerraum, der Gasdruck, die Anfangsgeschwindigkeit und das Gewicht des Geschosses, so muss heute der Chemiker im Stande sein, ein rauchloses Pulver zu construiren, welches auf den Meter genau die verlangten Bedingungen erfüllt. *β.*

Le Verrier, U., Note sur la métallurgie de l'aluminium et sur ses applications. Paris, Baudry et Co. fr. 2,50.

Leyser, E., die Bierbrauerei mit besonderer Berücksichtigung der Dickmaischbrauerei. 9. Aufl. von *Heiss*, Bierbrauerei. 5., 6. u. 7. Lfg. ill. Stuttgart, Waag. à ℳ 2.

Lezé, R., les Industries du lait. 651 p. ill. Paris, Didot.

Liste générale des fabriques de sucre, raffineries et distilleries de France, de Belgique, de Hollande, d'Angleterre, d'Autriche-Hongrie, d'Allemagne et des colonies, suivie d'un traité d'analyse à l'usage des frabricants de sucre. Campagne 1891—92. XXIV, 420 p. Paris, au bureaux du Journal des fabricants de sucre.

Lunge, G., Vademecum des fabricants de produits chimiques. Traduit de l'allemand par *V. Hassreidter* et *E. Prost*. XVIII, 315 p. Paris, Baudry et Co.

Lunge, G., and *F. Hurter*, the Alkali-Maker's Handbook. 2 edit. 194 p. London, Whittacker. sh. 10,6.

Lux, F., Bilderbuch für Gasverbraucher. 12 S., ill. Ludwigshafen, Lux. ℳ 0,50.

Maercker, M., und *A. Morgen*, Wesen und Verwerthung der getrockneten Diffusionsrückstände der Zuckerfabriken. IX, 157 S. und 1 Tafel. Berlin, Parey. ℳ 4.

Magnier de la Source, *M.*, Analyse des vins. 169 p., ill. Paris, Masson. fr. 2,50.

Minet, *Ad.*, l'Aluminium; fabrication, emploi, alliages. 312 p., ill. Paris, Tignol. fr. 4,50.

Moritz, *E. R.*, and *G. H. Morris*, a Textbook of the science of Brewing. 546 p., illustr. sh. 21.

Muspratt's theoretische, praktische und analytische Chemie in Anwendung auf Künste und Gewerbe. Herausgegeben von *F. Stohmann* und *B. Kerl*. 4. Aufl. ill. 4 Bd. 2—13 Lfg. Braunschweig, Vieweg & Sohn. à ℳ 1,20.

Die zweite Lieferung enthält den Schluss des wichtigen Artikels Harze und Balsam von *Stohmann*. Ferner sind erschienen: Harzöle von *Alexander*, Heizstoffe (S. 137 bis 675) von *Kosmann*, Indium von *Kerl*, Jod (S. 687 bis 772) von *Stohmann*. Der Artikel Kalium ist noch nicht zu Ende geführt. Der Artikel Heizstoffe enthält eine mit viel Fleiss und Urteilskraft verfasste Zusammenstellung der gesamten Wärmelehre, einschliesslich der Thermochemie. Auch die einzelnen Brennstoffe sind in erschöpfender Weise behandelt, so dass die Abhandlung volle Beachtung verdient.

Nietzki, *R.*, Chemistry of the Organic Dyestuffs. Translated with Additions by *A. Collin* and *W. Richardson*. 314. p. London, Gurney & Co. sh. 15.

Noelting, *E.*, und *A. Lehne*, Anilinschwarz und seine Anwendung in Färberei und Zeugdruck. V, 110 S., ill. Berlin, Springer. ℳ 8.

Phillips, *H. J.*, Engineering Chemistry. 322 p. London, Lockwood. sh. 10,6.

— Fuels, solid, liquid and gaseous: their Analysis and valuation. 2 edit. 102 p. London. Lockwood. 5 sh.

Phillips, *J. A.*, Elements of Metallurgy. 3. edit. by *H. Banerman*. 924 p., ill., London, Griffin. sh. 36.

Preuss, *E.*, Leitfaden für Zuckerfabrik-Chemiker zur Untersuchung der in der Zuckerfabrikation vorkommenden Producte und Hilfsstoffe. VIII, 120 S., ill. Berlin, Springer. ℳ 4.

Raydt, *W.*, Kohlensäure gegen Ammoniak. Ein Beitrag zur Entwickelungsgeschichte der Erzeugung künstlicher Kälte. 23 S., ill. Hannover, Göhmann. ℳ 0,60.

Rebout, Petit manuel pratique du fabricant de Sucre. 100 p. avec plans. Bruxelles, Ramlot. fr. 5.

Reismann, *M.*, die Färberei der Wolle und der anderen wollenartigen Faserstoffe für den Gebrauch des praktischen Färbers bearbeitet. 3. Aufl. (Deutsch und französisch.) 76 S. Berlin, Reimann's Erben. ℳ 6.

Sadtler, *S. P.*, Handbook of industrial organic Chemistry. Ill. Philadelphia. sh. 25.

Schmid, *A. F. v.*, Leitfaden für den Unterricht in ausgewählten Capiteln der chemischen Technologie. Zur Ergänzung des Waarenkundeunterrichts an Handelsschulen. Neudruck der 2. Aufl. VI, 190 S. Graz, Leuchner & Lubensky. ℳ 2,20.

Während des Verf. oben besprochener „Leitfaden für den Unterricht in der Chemie an Handelsschulen" auf die Waarenkunde vorbereiten soll, bezweckt dieses Buch eine notwendige Ergänzung des Warenkundeunterrichtes an höheren Handelsschulen und setzt also die allgemeinen chemischen und Waarenkenntnisse voraus. Das Buch soll nicht zum Selbststudium, sondern nur als Ergänzung des Unterrichtes dienen, welchem deshalb auch die Veranschaulichung des Textes durch (im Buche selbst fehlende) Zeichnungen überlassen bleibt. „Ein paar Kreidestriche, an der Tafel, gut gemacht und gut erklärt, sind mehr wert, als manche prächtige Abbildung, die so voll-

ständig ist, dass sie der Schüler — nicht versteht." Beide Leitfaden des Verf., in welchen ein durchaus geübter pädagogischer Blick bei Auswahl und Darstellung des vielverarbeiteten Stoffes sich zu erkennen giebt, sind vom österreichischen Cultusministerium zum Unterricht an höheren Handelslehranstalten (Akademien) zugelassen und empfohlen. β.

Schmidt, M. v., Anleitung zur Ausführung agricultur-chemischer Analysen. Zum Gebrauch für landwirtschaftl. Unterrichtsanstalten. VI, 69 S. Wien, Deuticke. ℳ 1,80.

Schubert, M., die Cellulosefabrication. VIII, 230 S., ill. Berlin, Fischer. ℳ 5.

Siats, H., Anleitung zu einfachen Untersuchungen landwirtschaftlich wichtiger Stoffe. 2. Aufl. VIII, 230 S., ill. Hildesheim, Lax. ℳ 3,60.

Soxhlet, V. H., die Färberei der Baumwolle mit direct färbenden Farbstoffen. 259 S. m. 150 gef. Baumwollproben. Stuttgart, Cotta. ℳ 15.

Standage, H. C., the practical Polish and Varnish Maker. 250 p. London, Spon. sh. 6.

Statistisches Jahrbuch für das Deutsche Reich. 13. Jahrg. 1892. Berlin, Puttkammer und Mühlbrecht. 8°. 213 S. 3 lithographirte Tafeln. ℳ 2.

Für die Industriellen ist es von Interesse, dass der Abschnitt über den auswärtigen Handel eine Erweiterung erfahren hat. Derselbe giebt nunmehr auch vollständigen Aufschluss über die Handelsbewegung der chemischen Producte. Die graphischen Darstellungen des Jahrbuchs beziehen sich auf die Bevölkerungsstatistik und auf die Roggen- und Weizenpreise in den letzten 21 Jahren.

Swank, J. W., History of the manufacture of Iron in all Ages, and particularly in the United States from colonial times to 1891. Also a short history of early Coal Mining in the United States. Philadelphia. sh. 38.

Thalmann, F., die Fette und Oele. Darstellung der Gewinnung und der Eigenschaften aller Fette, Oele und Wachsarten, der Fett- und Oelraffinerie und der Kerzenfabrikation. 2. Aufl. VIII, 239 S., ill. Wien, Hartleben. ℳ 3.

Tormin, R., Cement und Kalk, ihre Bereitung und Anwendung zu baulichen, gewerbl. und landwirtschaftl. Zwecken, wie auch zu Kunstgegenständen. 3. Aufl. von *H. v. Gerstenbergk's* „Cemente". X, 199 S. Weimar, Voigt. ℳ 2,50.

Trimble, H., the Tannins. Philadelphia. sh. 10,6.

Vosmaer, A., the mechanical and other properties of Iron and Steel in connection with their chemical composition. 200 p. London, Spon. sh. 6.

Wagner, R. v., Manual of Chemical Technology. Translated by *W. Crookes* from the 13th German edition. 992 p., ill. London, Churchill. sh. 32.

Was willst Du werden? Die Berufsarten des Mannes in Einzeldarstellungen. Der Elektrotechniker. 2. Aufl. Leipzig, Beyer. 1892. ℳ 0,50.

Wir haben das Büchlein mit einem gewissen Mistrauen in die Hand genommen, denn derartige Ratschläge bei Wahl der Berufsarten werden zuweilen auch von Unberufenen erteilt; wir überzeugten uns aber sofort, dass dieses Mistrauen ein vollkommen unbegründetes war, indem der ungenannte Verfasser auf jeder Seite sein völliges Vertrautsein mit den verschiedenen Zweigen der Elektrotechnik erweist. Er bespricht eingehend den Beruf des lediglich in Werkstätten, des in Mittel-Fachschulen und des auf den technischen Hochschulen vorgebildeten Elektrotechnikers und warnt vor zu sanguinischen Hoffnungen, namentlich den akademisch gebildeten Fachmann, während er speciell dem elektrotechnischen Monteur im allgemeinen recht günstige Aussichten für den Augenblick machen kann. 30 Hefte dieser „Berufsarten in Einzeldarstellungen" sind bereits erschienen, weitere Hefte *sind in* Vorbereitung. β.

Weber, *C.*, Leitfaden für den Unterricht in der landwirtschaftl. Chemie an mittleren und niederen landw. Lehranstalten. 3. Aufl. VIII, 115 S., ill. Stuttgart, Ulmer. *M* 1,50.

Wedding, *H.*, Ausführliches Handbuch der Eisenhüttenkunde. Gewinnung und Verarbeitung des Eisens in theoret. und prakt. Beziehung unter besonderer Berücksichtigung der deutschen Verhältnisse. 2. Aufl. von des Verf. Bearbeitung von *J. Percy's* Metallurgy of iron and steel. (In 3 Bänden.) 1 Bd. Allgemeine Hüttenkunde. 1 Lfg. XXII, 568 S., ill. Braunschweig, Vieweg & Sohn. *M* 16.

Weidinger's Waarenlexikon der chemischen Industrie und der Pharmacie. Mit Berücksichtigung der wichtigsten Nahrungs- und Genussmittel. Herausgegeben von *T. F. Hanausek*. 2. Aufl. 11. und 12. (Schluss-)Lfg. Leipzig, Haessel. à *M* 1.

Wharton, *B. F.*, und *V. H. Soxhlet*, die Cattun-Druckerei. VII, 363 S., ill. Wien, Hartleben. *M* 7,20.

Winkler, *C.*, Lehrbuch der technischen Gasanalyse. 2. Aufl. XII, 200 S., ill. Freiberg, Engelhardt.

Wolpert, *H.*, eine einfache Luftprüfungs-Methode auf Kohlensäure mit wissenschaftlicher Grundlage. VII, 123 S., ill. Leipzig, Baumgärtner. *M* 4.

Zwick, *H.*, Hydraulischer Kalk und Portland-Cement nach Rohmaterialien, physikalischen und chemischen Eigenschaften, Untersuchung, Fabrikation und Wertstellung. 2. Aufl. VI, 315 S., ill. Wien, Hartleben. *M* 4,50.

4. Mineralogie, Geologie, Bergbau.

Chaper, *M.*, les mines de Diamant de l'Afrique australe. 24 p. Paris, impr. Mag et Motteroz.

Dana, *J. D.*, and *E. S. Dana*, the System of Mineralogy, 1837—1868: Descriptive Mineralogy. 6 edit. Entirely rewritten and much enlarged. 1170 p., ill. London, Paul. sh. 63.

Davies, *D. C.*, and *E. H. Davies*, a treatise on earthy and other Minerals and Mining. 3 edit. 402 p. London, Lockwood. sh. 12,6.

Guttmann, *O.*, Blasting: a handbook for the use of Engineers and others engaged in Mining, Tunnelling, Quarrying etc. 190 p., ill. London, Griffin. sh. 10,6.

Hatch, *F. H.*, Mineralogy. 120 p. London, Whittacker. sh. 3,6.

Haushofer, *K.*, Leitfaden für die Mineralienbestimmung. X, 235 S., ill. Braunschweig, Vieweg & Sohn. *M* 5.

Heinzerling, *Ch.*, Schlagwetter- und Sicherheitslampen. Entstehung und Erkennung der schlagenden Wetter und Construction der wichtigeren Typen der Sicherheitslampen. XI, 276 S., ill. Stuttgart, Cotta. *M* 8.

Hintze, *C.*, Handbuch der Mineralogie. 6 Lfg., ill. Leipzig, Veit & Co. *M* 5.

Hughes, *H. W.*, a Textbook of Coal-Mining for the use of Colliery Managers and others. 448 p., ill. London, Low & Co. sh. 18.

Hunt, *T. S.*, Systematic Mineralogy based on a natural classification. New-York. sh. 25.

Meunier, *St.*, les méthodes de synthèse en Minéralogie. XII, 344 p. avec fig. Paris, Baudry et Co. fr. 12,50.

Power, *F. D.*, a Pocket-book for Miners and Metallurgists. 346 p. London, Lockwood. sh. 9.

Rizzatti, *F.*, le spezie minerali nei meteoriti. Torino, Clausen. L. 5.

Rüdorff, *F.*, Grundriss der Mineralogie für den Unterricht an höheren Lehranstalten. 6. Aufl. IV, 98 S., ill. Berlin, H. W. Müller. *M* 1,20.

Schoenflies, *A.*, Krystallsysteme und Krystallstructur. VII, 638 S., ill. Leipzig, Teubner. *M* 12.

Senft, *F.*, Wanderungen in das Reich der Steine. XIII, 219 S., ill. Hannover, Hahn. *M* 4.

Suess, *E.*, das Antlitz der Erde. Ill. 1. Bd. 2. Aufl. IV, 772 S. Leipzig, Freytag. *M* 26.

Watteyne, *Victor*, les Phosphates de la Floride. 49 p., ill. Bruxelles. impr. Monnom.

Wyatt, *Francis*, the Phosphates of America, where and how they occur; how they are mined; and what they cost. Ill. London, Low & Co. sh. 20.

NAMEN-REGISTER.

A.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Oxydation von o- und p-Amidophenol 441.
— Benzidin + 1 α-Naphtylaminsulfosäure + 2 Naphthionsäure 455.
— Tetrazodianisol + α-Naphtylamin + Naphtolsulfosäure 458.
— Tetrazodiphenyl + β-Naphtol-α-monosulfosäure + Naphthionsäure 459.
— Tetrazodiphenyl + β-Naphtoldisulfosäure + Oxycarbonsäureäther 460.
Actiengesellschaft Dynamit Nobel, Nitrostärke 144.
Adametz, L., Färbungen der Käse 350.
Adams, Ofen für Eisengewinnung 45.
— Sauerstoff in Wasser 329.
Admiraal, C., Zeiger-Metallthermometer 531.
Aîné, Labgewinnung 349.
Alaska Treadwell Gold Mining Comp., Gold 8.
Alberti und *Hempel*, Melassen 224.
— Aschenbestimmung im Zucker 227.
Alexandre Coks 186.
Allen, Whisky 364.
Amsterdamer Chininfabrik, Anthranilsäure 398.
Amthor, Maltose 275.
— Zuckerbestimmung 276.
Anderson, rauchloses Schiesspulver 142.
André, Gasretorten-Vorlage 168.
— Drillingscompressor 333.
Andresen, Rodinal 512.
Apel, Roststäbe 193.
Appert, H., Glasröhren 107.
Archbutt, Untersuchung von Schmierfett 315.
Archbutt und *Deeley*, Wasserbehandlung 322.
Arens, Kaffeetrockenvorrichtung 367.
Arkuszewski, Wasserbehandlung 322.
Armitage, Teerdestillation auf Gaswerken 170.
Arustanoff, Fischgift 350.
Atterberg, Feuchtigkeitsbestimmungen 273.
Aulard, Krystallisation in Bewegung 218.
— Steffen's Auswaschverfahren 221.
— Raffinose 234.
Autenrieth, W. und *Hinsberg*, Phenacetin 393.

B.

v. Babo, Weincultur 243.
Bache-Wiig und *Drewsen*, Calciumbisulfitlauge 503.
Bader, R., Phenol 395.
Badische Anilin- und Sodafabrik, Tetramethyldiamidobenzhydrol 411.
— Diamid 412.
— 1,3-α-Naphtolmonosulfosäure 427.
— δ-Naphtosultonsulfosäure 427.
— 2-3-Dioxynaphtalin 427.
— Amidonaphtolsulfosäuren 430.
— α-Amido-β-naphtoxylessigsäure 433.
— Benzylalkyl-m-amidophenole und Phtalsäureanhydrid 438.
— Rosanilinfarbstoffe aus m-Methoxyphenyl-p-tolylamin etc. 441.
— Auramine 443.
— alkylirte Amidobenzophenone u. Dioxynaphtalin etc. 444.

Badische Anilin- und Sodafabrik, δ- u. ζ-Naphtolsulfamidsulfosäure, Azofarbstoffe 446.
— α-Amido-β-naphtoxylessigsäure, Azofarbstoffe 454.
Trisazoverbindung des Fuchsins + Salicylsäure etc. 455.
— o-Dianisidin + α-Naphtolmonosulfosäure (1-3) 457.
— Diamidodiphenoxylessigsäure, Azofarbstoffe 458.
— Nilblau aus Benzyl-α-Naphtylamin 465.
— Nitrosodimethylanilin und Dioxybenzoësäure 466.
— Nitrosodimethylanilin und p-Phenylendiamin 468.
— Rosindulin, Trisulfosäure 470.
— Indulin aus (1·8)-Naphtylendiamin 472.
— Sulfosäuren des Phenylrosindulins 472.
— Tolyl- und Xylylrosindulinsulfosäuren 472.
— Diazosafranine und Naphtole 473.
— Homologe des Indigo 482.
Badische Maschinenfabrik u. Eisengiesserei. Formmaschine 46.
Baessler, P., Süssfutter aus Buchweizen 360.
Bailey, H., Zinn-Natrium 2.
Balland, Fleischextracte 353.
Bandholtz, A., Rectification 286.
Bandsept, Intensivlampen 181.
Bang, Infection der Milch 336.
Banti, G., Leitungswasser 319.
Barbet, E. A., Kühlapparat 288.
v. Bardeleben, neue Geschosse 145.
Barrow, Clarine 325.
Bartels, Treppenrost 193.
Bartels Söhne, schweflige Säure zur Rübensaft-Reinigung 210.
Barth, Waage 538.
— *M.*, Rebdüngung 241.
— Zusammensetzung der Reben 251.
Barton, Umwickeln der Gummischläuche 311.
— Lederabfälle 392.
Bartsch & Harmsen, Natriumnitrat 88.
Bates, F. G., Cementiren von Eisen 49.
Bau, A., Maltose 275.
— Invertin 276.
Baudoin und *Delort*, Ammoniak aus Natronsalpeter 97.
Baudry, Erdmieten 201.
Baudry, Stärkebestimmung 237.
Bauer und *Gyiketta*, Conservirungsmittel 374.
Baum, H., $\beta^1\beta^4$-Naphtalindisulfosäure 428.
Baumert, Gasmesser 174.
Baur, A., künstlicher Moschus 412.
Beaudet, Diffusionsmesser 203.
Béchamp, Beurteilung der Milch 336.
— Dextrin in Milch 336.
— Casein-Ermittelung 339.
Beckmann, Papier mit Gewebeeinlage 508.
Beckurts, H. und *Nehring, P.*, Angosturarinde 405.
Bedford, Apparat für Orseillefarbstoffe 408.
— *C.*, Färben mit Gelbholz und Diazoverbindungen 499.
Behrend, Biertreber 276.
Bell, J., Spirituosen 363.
Bellamy, Marmoriren von Papier 507.
Bellarstein, Carbonisirapparat 488.
Bender H. & Co., Mühlsteine 127.
Benecke, F., Roggenmehl 357.
Benedikt, R., Bleiglanz, Analyse 20.
Berent, Messvorrichtung 539.
Bergé, Stärkegummi 239.
Berger, Reisstärke 237.
Bergh, A., Schleuderapparat 295.
Bergmüller, A., Gerstenweiche 255.
Bergreen, Rübenschnitzelmesser 202.
— Schnitzelpresse 206.
Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Actiengesellsch., Tassenheizung 173.
Bernitt, Platten für Photographie 511.
Bernreuther, Mälzerei 257.
Bertsch & Harmsen, Entzinnen von Weissblechabfällen 26.
Bertschinger, A., Sandfilter 320.
Besana, Rancidität der Butter 346.
Besele, Carragheenschleim 522.
Beyer, B., Rohseidenabfälle 488.
Beyerinck, Chamberlandkerzen 320.
Biel, Mehlprobe aus Russland 357.
Biernacki, Antiseptica 283.
Bildt, Schweissofen 49.
Billroth, Geschossfrage 145.
Bischof, Kalk 102.
Bischoff, G., Bleiweiss 406.
Blackey, Th., künstliche Steine 134.
Blanchard, Rübenschädiger 200.
Blank, J., Bierkühlapparat 266.
Blass, E., Behandeln fester Materialien mit heissen Gasen 541.

Blau, *F.*, Dipiperidyl 399.
Blaye, Chinagras 485.
Blum, *L.*, Mangan, Bestimmung 34.
Bock, *C.*, Conservebüchsen 374.
Bodenbender, Rendementsbestimmung 228.
Bögel, Ausfällung von Zuckerkalk 210.
Böhringer, *C. F. & Söhne*, Dehydromethylphenylpyrazin 400.
— Digitalin 405.
Böner, *F.*, Rebstockpfahl 242.
Bohm, *Dunsmore*, Gold und Silber auf nassem Wege, Apparat 7. 8.
Bokorny, Stärkeerzeugung in der Pflanze 237.
Bollmann, *F.*, pneumatische Tennenmälzerei 258.
Bolton, Destillircolonne 287.
Bolz u. *Lühning*, Leucht- und Heizgas 167.
Bongartz, *W. H.*, Ziegelpresse 119.
Bonnet, Entzinnen von Weissblechabfällen 26.
Bornträger, Entfärbung von Wein 253.
— Desinfectionsmittel 385.
Borsche, Stassfurter Kalisalzindustrie 92.
Bosio, *G.*, salpetrige Säure 328.
Bottler, *M.*, Copale 308.
Bourquelot, Pilze 372.
Boutroux, *L.*, Brodgärung 358.
Bowing, Kohlenabfälle 186.
Bowman, Sauerstoff 74.
v. Boyen, *E.*, Braunkohlenteer 180.
Boyer, Eggio 353.
Brackebusch, *H.*, Kartoffelpülpe 237.
Brandes, *L.*, Kugelmühle 128.
Brandl, Fütterung mit Schlempe.
Brandweiner und *Lautensall*, Metallfolien 515.
v. Brank, rauchschwaches Schiesspulver 142.
Brauer, schwefligsaurer Kalk 283.
— Gärbottichkühlung 285.
— Hefenbereitung 293.
Braun, Thomasmehl und Kainit 377.
Brenneke, *C.*, Bierkühler 266.
Breyer, *Fr.*, Asbest 320.
— Asbestfilter 529.
Briem, Samenrüben 198.
Brin's Oxygen-Comp., Sauerstoff 73.
Brock, Milchvorwärmer 341.
Brogowski, Natrium 1.
— Aluminium 2.
Brown, Nitroglycerin 143.
Brown, *A. E.*, Hochofenbeschickungsapparat 38.
— u. *Johnston*, Trockenapparat 524.
Brühl, Antipyrin 399.
Brulé, Calander 507.
de Bruyn, *Lobry*, Kupfer, Analyse 14.
— und *Leent*, Oleorefractometer 348.
Bryan, Schlacke 135.
Buchanan, Gold und Silber 8.
Buchrucker, Manganerzlager 35.
Büttner und *Meyer*, Siebapparat 237.
Buffet, galvan. Element 536.
Buisine, *A.* und *P.*, Bleichen der Faserstoffe 491.
Buisson, Alkalitätsbestimmung in Zuckersäften 227.
Bunte, Wertbestimmung der Kohle 170.
— Leuchtkraft der Gasflamme 170.
Burgdorf, *Gebr.*, Trocknung u. Vercokung von Braunkohlen 184.
Burger u. *Mannheimer*, dichte Güsse 48.
Burgers, Kohlenstoffziegel für Hochofen 36.
Burkhardt und *Schüle*, Destillir- u. Rectificirapparat 286.
Busch, Schlacken-Cemente 130.

C.

Callender, Ersatzmittel für Celluloid 140.
Cambier, Dampferzeugung für Zuckerfabriken 196.
Cammerer, Polarisationsapparat 226.
Campen, Trocken-Darrapparat 259.
Campion, Zinn aus Schlacken 26.
Canzoneri, Mineralwasser 317.
Carbon Iron Company. Directe Gewinnung von Eisen 44.
Carles, Essig 365.
Carré, *L.*, Natronlauge 395.
Cassella, *L. & Co.*, Diamidonaphtalin-β-disulfosäure 430.
— Rosanilin-Farbstoffe 437.
— Amidonaphtolsulfosäure B 444.
— schwarzfärbende dreigliedrige α-Naphtylamin-Azofarbstoffe 450.
— dreigliedrige Amidonaphtoläther-Azofarbstoffe 450.
— Naphtylenviolet-Azofarbstoffe 451.
— γ-Amidonaphtolsulfosäure-Azofarbstoffe 456.
— α-Amidonaphtolsulfosäure B, Azofarbstoffe 456.

Cassella, L. & Co., Benzylirung von Azofarbstoffen 460.
— Nitrosodimethylanilin u. alkylirte m-Diamine 468.
— Behandlung von Baumwollbraunfärbungen 496.
Castelay, J. und *Bruère, S.*, Gypsen des Weines 250.
Castner, H. Y., Alkalimetalle 1.
Causse, H., salicylsaures Wismut 397.
Cazeneuve, Reblaus 244.
Cazeneuve u. *Nicolle*, Schwefelsäure im Mineralwasser 329.
Century Ice Machine Co., Kälteerzeugungsmaschine 331.
Challeton, Torfbriquets 184.
Chambaud, Briquets 184.
Chameroy, Laufgewichtswaage 539.
Chandler, Retorten-Beschickungsvorrichtung 166.
de Chardonnet, Nitrocellulose 138.
— Spinnen künstlicher Seide 486.
Charles, P., Chininsulfat 402.
Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering, Piperazin 401.
— p-Nitrophenylhydrazin 412.
Chemische Fabrik Buckau, Kalirohsalze Verarbeitung 92.
Chinnery, Bostock u. *Grant*, Füllvorrichtung 327.
Christy, Pergamentiren v. Papier 507.
Claassen, Rübenmieten 200. 201.
— Scheideverfahren nach Kuthe-Anders 208.
— Saturation mit schweflig. Säure 211.
Claus, A. und *Pfeiffer, O.*, Isonitro-Stearinsäure 394.
Clayton Aniline Co., o-Tolyl-β-naphtylaminmonosulfosäuren 432.
Coad, Erregungsflüssigkeit für galv. Batterie 536.
Cochran, Phenolkampher 385.
— Baumwolle 484.
de Coetlogon, Celluloid 140.
Cohn, F., Thermogene Wirkungen von Pilzen 267.
Collardot, Safran 371.
Collin, Camera 517.
Collin und *Paisley*, Gallocyanin aus Sumachtannin 474.
Colman, H. G., Glycolsäure 394.
Comp. des Hauts Fourneaux, Stahllegirung 32.
Conroy, Strontiumcarbonat 99.
Courant, G., Reaction der Milch 334.
Coze, Retorten-Beschickung 165.
Craddock, Malzbereitungsapparat 259.
Cramer, Schmelz-Kegel 117.
Crawford, M., Kugelmühle für Amalgamation 7.
De la Croix, Dünger, Fett und Leim 383.
Crooks, Amalgamation 7.
Cros, Hydrotypie 515.
Cross und *Bevan*, Jutefasern 499.
— Chlorbleichflüssigkeiten 491.
Cummins, Ausglühen von Kupfer 15.
— Tempern von Eisen 49.
Currie, Elementgefässe für galvan. Batterie 535.
Currier, Rührwerk 505.
Curtis und *André*, Schiessbaumwolle 139.
Curtis u. *Carson*, Rahmbildung 334.
Curtius, Stickstoff-Wasserstoffverbindungen 155.
Curtius, J., Ultramarin 408.
Curtius, Th. u. *Jay, R.*, Hydrazinsalze 411.
Czerny, C., hydraulische Trockenpresse 120.

D.

Daeschner, Schmierölprüfung 314.
Dahl, Bleiweiss 407.
Dahl & Co., Dioxynaphtalinmonosulfosäure 428.
— Dehydrothiotoluidin-Sulfosäure + Tetrazodiphenyl 462.
— Thioxylidinsulfosäure + Salicylsäure 462.
— Induline 463.
Dahm, Eiweissmilch 344.
v. Damen, rauchloser Sprengstoff 142.
Dalmer, K., Zinnerzlagerstätten 26.
Dalphin, E., Schmelzmalerei auf Emailgrund 115.
Dambergis, Thermen von Aedepsos 318.
Dams, Dämpfen von Mais 280.
— schwefligsaurer Kalk 283.
Danton, directe Gewinnung von Eisen 44.
Darby, basischer Herdofen 43.
David, Reblausbekämpfung 244.
Davies Brothers, Verzinken von Blech 54.
Day, T. C., Keimversuche 256.
Dechert, Trockenschleifmaschine 116.
Decock, Färben von Garnsträhnen 592.

Dedreux, Panoramacamera 419.
Deiss, Olivenöl 356.
Delbrück, Grünmalz 256.
— Maischtemperatur 281.
— Pilzgifte 285.
— Aufschliessung der Stärke 292.
— Reinhefe 293.
Delbrück und *Franke*, Hefelüftungsverfahren 294.
Delmard, Wasserzersetzungsappar. 72.
Demenge, Schmiedepresse 50.
Demmin, Schleudermaschinen 223.
Denaeyer, Fleischpepton 353.
Dennert & Pape, Aneroïdbarometer 531.
Derveaux, Abwässerreinigung 324.
Desmoulins, Weinhefe 248.
Despeignes u. *Lortet*, Rhonewasser 319.
Desrumaux, Abwässerreinigung 324.
Deutsche Continentalgasgesellschaft, Backofen 357.
Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, Werkblei 13.
Devarda, Mineralwasser 317.
Devoto, Petpone 353.
Dewar, J. und *Redwood*, Destilliren von Mineralöl 187.
Dickinson, Magazincamera 516.
Diehl, W., Aluminium 3.
Dillmann, O., Glasgemälde 108.
Dobbie u. *Lauder*, Corydalin 405.
Dobrzynski, Cementbindezeit 131.
Doelle, Kerzen 307.
Domergue, Kaffeeextracte 368.
Domergue, A. u. *Nicolaus, C.*, Untersuchung von Thee und Kaffee 365.
Donald, W., Chlor 60.
Donath, Darstellung von Schwefelammonium 97.
— Alkoholausbeute 291.
— Festmachung des Erdöls 303.
— Petroleumseifen 305.
Donington, Backpulver 358.
Drautz, Silberspiegel mit bläulichem Farbton 107.
— Wasserzeichen auf gesprenkeltem Papier 506.
Drehschmidt, Cyan in Gasreinigungsmassen 171.
— Cyan im Leuchtgase 172.
— Amylacetat 181.
Drenckmann, Wasserbestimmung 228.
Drogge, Dämpfapparat 493.
Drory, Füllvorrichtung für Retorten 165.
Drost u. *Schulz*, Krystallzucker 220.
Drown und *Mc. Kenna*, Trennung von Eisen und Aluminium 35.
Düssel, phot. Entwickelungsapparat 513.
Duisburger Maschinenbau - Actiengesellschaft vorm. Bechem & Keetman, Entleeren der Gasretorten 166.
Duncan, Melassenverfeinerung 224.
Dunstan, W. R. u. *Passmore F. W.*, Benzoylaconin 405.
Dunstan, W. R. und *Umney, J. E.*, Aconitin und Aconin 404.
Dupré, F. W., Kaliumcarbonat 93.
Durand, Huguenin & Co., Nitrosodimethylanilin u. Diphenylnaphtylendiamin-Sulfosäuren 467.
— Chinondichlordiimid u. Diphenylnaphtylendiamin 467.
— Gallocyanin und Monomethylamin etc. 474.
Dusege, Zuckerrohr 234.

E.

Eastman-Company, Dunkelzimmerpapier 511.
— Celluloïdunterlagen für photogr. Films 511.
Eber, Fleisch, Fäulnis 350.
Eberhardt u. *Jäger*, Capillarglasröhren 107.
Eckardt, Steinkohlenbriquets 186.
Eckenroth, Lactobutyrometer 338.
— Methylindigo 482.
Economic Gas and Coke Company, Vercokung 185.
Edgar, Heizapparat 192.
Effront, Fluoride 268.
— Flusssäure 284.
Eggers, Heizrohr 216.
v. Ehrenwerth, J., Erz-Kohle-Briquets 45.
Ehrhardt, Verdampfapparate 215.
Eichfelder u. *Winkelmann*, Russ 408.
Eichhorn, Gasbehälter 542.
Einhorn, A. und *Fischer, L.*, Nitroatropin 403.
Eiseler, Dichtungsmittel 522.
Eitle, Gasretortenlademaschine 165.
Electric Construction Corporation, elektrischer Schmelzofen 4.
Elkan, T., Sauerstoff 73.
Ellinger, G., Butteruntersuchung 348.
Ellion, Maltose-Bestimmung 275.

Ellion. Antiseptica im Biere 276.
Endemann. Backpulver 358.
Engel, F.. Cementrohre 132.
Engelhorn, Wechselkasten 518.
Engler, Abstammung des Petroleums 156.
— Erdöl 304.
Engler und *Bauer*. Coniin 398.
— und *Rupp. G.*, Schweinefett 355.
Enricht. L., künstliche Steine 133.
Epstein, M., Filterröhre bei Glasschmelzen 103.
Erdmann. H., p-Oxy-m-nitrobenzaldehyd 415.
— p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd 415.
— m-Amidobenzaldehyd-p-sulfosäure 415.
Erdmenger, Gips in Portland-Cement 131.
Erfurth, O., Ziegelbrennöfen 117.
Ernert, P., Salol 397.
Erouard, Salpetersäure 77.
Escherich, Sterilisirungsapparat 341.
Essner. Grundwässer 316.

F.

Fabig und *Catterfeld*, Mineralwasser 327.
Fabrion, W., Fettuntersuchung nach Hübl 356.
Fabriques de Produits chimiques de Thann & de Mulhouse (Scheurer-Kestner), Schwefelsäure-Concentration 65.
Fahrig. Ozon 75.
— Isolirmasse 538.
Faija, Cement-Versuchsmaschine 131.
Fairfax, plastische Massen 140. 311.
Falk. R, Metallüberzüge 13.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. Methyl-phenacetin 392.
— Jodirte Phenole 395.
— Acetylamidosalol 397.
— Nitroso-Dioxynaphtalin 428.
— Amidonaphtoldisulfosäure 430.
— Diamidobenzhydrol u. Phenole 437.
— m-Amidophenole u. Aldehyde 439.
— Diamidodiphenylmethanfarbstoffe 440.
— Benzil u. m-Amidophenole 440.
— Dioxynaphtalindisulfosäure S, Farbstoffe 447.
— diazotirte Amidobenzoësäure und Salicylsäure etc. 447.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., Azotriphenylmethanfarbstoffe 448.
— Amidobenzoësäuren dreigliedr. Azofarbstoffe 451.
— Amidosulfobenzoësäure + α-Naphtylamin + Amine (Phenole) 452.
— Amidosulfosalicylsäure, dreigliedr. Azofarbstoffe 452.
— Amido-p-oxybenzoësäure dreigliedr. Azofarbstoffe 453.
— Amidophtalsäuren Azofarbst. 453.
— 1-8-Dioxynaphtalinmonosulfosäure S, Azofarbstoffe 454. 455.
— p-Oxyamidodiphenyl-Farbstoffe 455.
— Tetrazodiphenyl + 1 Salicylsäure + 1 α-Naphtylamin + 1 α-Naphtolmonosulfosäure etc. 457.
— Tetrazodiphenoläther + Dioxynaphtalinmonosulfosäure S 459.
— Tetrazodiphenyl + 1 Dioxynaphtalinsulfosäure S + 1 R 459.
— Hydrazincarbonsäuren + Dioxyweinsäure 461.
— Nitrosoäthylbenzylanilinsulfosäure u. Resorcin bezw. 1-2-Dioxynaphtalin 467.
— Neublau u. Ammoniak 468.
— Hydroxylirte Alizarinderivate 476.
— Alizarinbordeaux 476.
— Amido-Alizarinbordeaux 477.
— Alizarincyanin 477.
— Flavo- und Anthrapurpurin-Bordeaux 478.
— Rufigallussäure-Bordeaux 479.
— Künstl. Indigocarmin 483.
— Azofarben aus Diamidodiphenoläthern, Behandlung der Ausfärbungen mit Kupfersalzen 497.
— Amidonaphtoldisulfosäure, Diazotiren auf der Faser etc. 497.
Farbwerk Griesheim a. Main Wm. Nötzel & Co., Diamidodiphenylthioharnstoff 418.
— Safranine 465.
— Induline aus phenylirten Rosanilinen 465.
Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Acetondioxalsäureäther 394.
— Acetylamidophenylmethylpyrazolon 399.
— Methylphenylpyrazolcarbonsäure 399.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Phenyldimethylpyrazolidon 400.
— Secundäre Diamidodiphenylmethane 410.
— Methylphenylhydrazin 411.
— Nitro- und Amidoketone 417.
— Thiobenzanilid 420.
— Parafuchsin 434.
— Triamidotri-o-tolylcarbinol 435.
— Oxydation von Patentblau 436.
— Dinitrophenol-m-amidotetraalkyldiamidotriphenylmethan 436.
— Diazodiphenylamin + Oxynaphtalinsulfosäuren 449.
— Diamidosulfobenzid + Oxycarbonsäuren 459.
— Dioxynaphtalindisulfosäure + 2 Mol. Diazoverbindung 460.
— Nitrosodimethylanilin u. 1-5-Dioxynaphtalin bezw. 1-2-Tetraoxydinaphtyl 466.
— Nitroalizarinblau u. Amidoalizarinblau 481.
— Azofarben auf Küpengrund 497.
Farmer, Verstärken d. Photographien 513.
Farrel, Gasanzündevorrichtung 179.
Faure, C. A., galvan. Element 534.
Feer, E., Sterilisation der Milch 342.
Fehrlin, Verseifbare Producte aus Petroleum 163.
Feit und *Kubiersky*, Bromwasserstoffsäure 62.
Fermi, C., Abwässer 325.
Fey, J., Pökelvorrichtung 351.
Fichtner, Cement-Oefen 124.
— Brennen von Portland-Cement 127.
— Camera 518.
Fischer, Trockenapparat für Kochsalz 80.
— Polarisation 225.
— Kupfergehalt des Bieres 276.
— Schleudermaschine 489.
— *B.*, Sandfilter 320.
— *Fr.*, Milchglasfabrikation 103.
Fischer und *Liska*, Papiermaschine 506.
Fish, Schwefelverbrennungsofen 62.
Fleischer, Gegenstromkältebildner 330.
— Thomasmehl 377.
Flesch, A., Lederglättmaschine 390.
Foelsing, A., Hopfenextract 263.
Forcher von Ainbach, Verzierungen auf Steinflächen 116.
Forstreuter, Pülpefänger 205.
Foss, Cementfabriken 123.
Foster, Knotenfang 505.
Frank, Melassenschlempe 223.
Fraser, F. J., Sterilisirung 375.
Fraser und *Chapman*, Feuerungsanlage 193.
Frechette und *Dupuis*, Sicherheits-Gasbrenner 179.
Fresenius, R., Mineralwasser 318.
Freudenberg, Schleifen von Leder 391.
Freund, M. und *Heim, M.*, Hydrastin und Narcotin 402.
Freund, M. und *Rosenstein, W.*, Dimethylcinchonin 402.
Freundlich, A., Abdampf der Braupfannen 263.
Fricker, Ausglühen von Eisen 52.
Friedrich, Flaschenmundstücke 104.
Fritsch, Aräopyknometer 226.
— *P.*, Triglyceride aromatischer Säuren 306.
Fritzsch, Holzschleifmaschine 500.
Fröhner, Milch 336.
Fromme, Wasserreinigung 321.
Frost, E., Fasspichmaschine 272.
Fry, Celluloidfilms 514.
Fung, C. und *v. Balogh, N.*, Glycerinphosphorsäure 285.

G.

Gaab, Dattelhonig 362.
Gabriel, S., Piperidin 399.
Gaedicke, Emulsions-Giesser 512.
Gallenkamp, W., Colorimeter 541.
Gallois, Aetzen des Indigogrunds 498.
Garret, Einwirkung von Wasser auf Blei 322.
Garrigou, Mineralwässer 329.
Gartmann, Rauchverzehrung 192.
Gary, Portland-Cement 129.
Gascue, F., Flusseisen 40.
Gassend, A., Olivenöl 356.
Gattermann, L., Tetraoxyanthrachinon 480.
Gauhe, Gockel & Co., Beton-Mischmaschine 132.
Géduld, Glucose 255.
Gehring, G., Schmelzüberzug 108.
Geigy, J. R. & Co., Diäthyldibenzyldiamidodiphenylmethandisulfosäure 443.

Geigy, J. R. & Co., p-Nitrotoluolsulfosäure + Phenylendiamin 462.
Geisler, J. F., Peccothee 366.
Genvresse, Brombuttersäure 394.
— Traubensäure 394.
George, Wolle 488.
George und *Wernaer*, imitirter Granit 135.
Georgs-Marien-Bergwerks-u. Hüttenverein, Kiesabbrände 64.
— Presssteine aus Kiesabbränden 134.
Gérard, Torfbriquets 183.
Gerber & Co., A., Tetramethyldiamidodiphenylmethan 443.
Gerdolle, Weinbergsdüngung 242.
Gesellschaft für chemische Industrie, Pyrogallol und Amidobenzophenon 443.
Gesellschaft für Linde's Eismaschinen, Compressionsprocess, Krystalleiserzeugung 332.
Gesnear, Inoxydation von Eisenwaaren 55.
Gesner, wetterbeständige Steine 134.
Giegold, G., Alkohol aus Presshefe-rückständen, Hefewaschwasser 295.
Giesel, F. u. *Liebermann, C.*, Benzoyl-ψ-tropeïn 404.
Gill, Milchzucker, Bestimmung 339.
Gink, Windlöcher an Bessemer-Birnen 42.
Glanz, Krystallzucker-Verfahren 219.
Glaser, Phosphorite 379.
Glasgow, Wassergas 176.
Goerner, Schwefelkohlenstoff als Antisepticum 284.
Golin, C., Hefeverfahren 294.
Goldmann, F., Salophen 397.
Gomess, Bilderbeck, Entschwefelung 311.
Gondoin, Chlornatrium im Wein 253.
Gordon, Reinigung von Petroleumdestillaten 161.
Gottlieb, Fettbestimmung 338.
Grabau, L., Elektrolyse von Kochsalz 1.
Graeger, Seifensieden 303.
Grätzel von Grätz, A., Leichtmetalle 3.
Grape, Waschen von Krystallen 222.
Grasshof, Schleudermaschinen 222.
Gray, Aetzalkali 93.
Great Western Aluminium Smelting and Refining Comp., Aluminium 3.
Green und *Eversheed*, salpetrige Säure 328.
Greene, Seriencamera 519.
Gregor und *Svorcik*, Verdampfapparat 216.
Greif, Potasche aus Melasseschlempekohle 94.
Greiner, Mehrkörperverdampfapparate 214.
— Kühlapparat 526.
Griesheim, Fabrik, Salpetersäure 77.
Griffith, Filtration der Bierwürze 263.
Griffiths, Glycocyamidin und Erysipelin 406.
Grimaux und *Arnaud*, Chinin und Homologe 401.
Grimshaw, Clarineprocess 325.
Gripper, H., Schmierölprüfung 314.
Groeger, G., Wandgetäfelplatten 135.
Gröndal, Heizgas aus Sägespänen 189.
Gronow, Wasserbinden der Stärke 274.
Gronwald und *Oehlmann*, Sterilisirungsapparat 341.
Gronwald, Oehlmann und *Neuhaus*, Abfüllsterilisator 342.
Grosse, F. E., gefärbtes Glas 108.
Grosselin, Rauhmaschine 491.
Grote, L., künstliche Steine 135.
Groth, Gerbverfahren 389.
Grünhut, L., Bestimmung des Alkohols 290.
Grützner und *Köhler*, Bleihüttenrauch 20.
— Condensation der Zinkdämpfe 23.
Gülcher, Thermo-elektr. Säule 537.
v. Gümbel, W., Thermen von Bormio 318.
Günther, T., Milchfälschung 339.
Güttler, formbare Schmelzmasse 140.
Guillebeau, Milchbacterien 336.
Gutensohn, A., Verzinnen 53.
Guthmann, R., continuirlicher Schachtofen 126.
Gutsch, Zink- Kupferelement 535.
Guttmann, Schiesspulver 135.
— Ammonit 143.
— Ekrasit, Trinitrokresol 144.
— Kriegswaffen 145.
— Brisanzgranaten 146.
— *A.*, Sandstralgebläse 107.
Gutzkow, F., Silberbestimmung 6.

H.

Haack, Erdöle 303.
Haarmann u. *Reimer*, Isoeugenol 395.
Habel, Magnesiumlampe 510.
Haddon, Abschwächen von Negativen 513.
Haeck, *W. F.*, Destillation 286.
Haege und *The Lake Copper Comp.*, Schwarzkupfer-Verarbeitung 15.
Hähle, *H.*, gebromte p-Oxybenzoësäure 396. 413.
Haenel, Compressionspumpen 334.
Haeussermann, Chromeisenstein, Analyse 28.
— Trinitrotoluol 144.
Hagemann, *W.*, Hahn 542.
Hagen, feste Stoffe im Wasser 328.
Hagen und *Clark*, Bestimmung der Nitrate 328.
Hahlo, *G.*, Waschen etc. von Textilstoffen 489.
Hahr, *O.*, Transport von Fischen 351.
Haines, Fettuntersuchung 356.
Halle'sche Maschinenfabrik u. Eisengiesserei, *R. Riedel*, Centrifugen 525.
Hamm, Sterilisiren der Milch 343.
Hammesfahr, Abkühlen von Metallgegenständen 48.
Hanausek, *T. F.*, Coffein 368.
Hansen, alkoholische Fermente, Brauereihefen 267.
Hardt, Gaskühler 168.
Hardwick und *Newton*, L. A., Abwässer-Reinigung 325.
Hardy, Kälteerzeugungsmaschine 331.
Hargreaves, Chlorphenole 385.
Hargreaves, *Scranton* und *Porter*, Luftcarburator 175.
Hartl, Differential-Dampfspannungsthermometer 533.
Hartmann und *Braun*, elektrischer Wärmemesser 532.
Hartwich, Orlean 409.
Hasbrouck, Altmachen von Branntwein 290.
Haseloff und *Hitzemann*, Kolapulver 372.
Hasenclever, Schwefelkies 69.
Hasse, Naphtalin in Gasröhren 171.
Hasslacher, Fluorantimon-Ammoniumsulfat 494.
Haswell, Patina 54.
Haubold, jr. *C. G.*, Centrifugen 524.
Hauenschild, Feinsand und Cement 128.
Hawel, *A.*, Zinkdestillirofen 22.
Hecht, *H.*, Thonuntersuchungen 109.
— Kaoline und feuerfeste Thone 111.
— Steingutglasuren 114.
Heckmann, C., Stearinsäure 300.
— Vacuum-Verdampfapparat 527.
Heffter, Klärung von Zuckersäften 209.
Heinecke, Farbenthon 111.
Heinke, *C.*, elektrische Schweissung 50.
Heinsdorf, *P.*, Kornprüfer 272.
Heinzelmann, Erbsen als Maischmaterial 279.
— extrem dicke Maischen 280.
— schwefligsaurer Kalk 283.
Heinzerling und *Pahl*, Kautschuk und Guttapercha 309.
Hell, *C.* und *Jordanoff*, *C.*, Palmitinsäure 394.
Hempel, Kohlenwasserstoffe im Leuchtgase 173.
— Bestimmung des Wassers im Rohzucker 228.
Graf Henckel v. Donnersmarck, Verteiler für Flüssigkeiten 505.
Hennin, Ammoniak 97.
— do. bei Kohle-Destillation 171.
Hentig, *O.*, Flusssäure 284.
Hentschel, *O.*, Röhrenpressen 121.
Heräus, Schwefelsäure-Concentration 65.
Heraeus, Platin-Legirungen 28.
Herberger, Saturation mit schwefliger Säure 211.
Herbertz, *F. A.*, Schmelzofen mit Dampfstral 46.
Herison und *Lefort*, Bleichbad 492.
Herring, Leuchtgasproduction 167.
Herz, *J.*, seifige Milch 336.
Herzfeld, Diffusionsversuche 203.
— Scheideverfahren nach Kuthe-Anders 208.
— Zucker-Untersuchung 225.
— Wertschätzung des Rohzucker 229.
— Pectinsubstanzen der Rübe 232.
— Pilze in Rohzucker 233.
Herzfeld und *Wehrspann*, Alkalität von Zuckersäften 210.
Hess und *Schaffer*, Milchasche 335.
Hess, *Schaffer* u. *Bondzynski*, Milchfehler 336.
Hesse, *O.*, Chinaalkaloide 402
— Pseudotropin 404.

Heuser und *Raydt*, Filter 529.
v. *Heyden*, Dr. *F.*, Nachflg., Kresole 385.
— Menthol-Carbonate etc. 396.
— Orthooxydiphenylcarbonsäure 398.
Heyl, Isolirmasse 309.
Heyne, Trockenverfahren f. Leim 521.
Hilde, *H.*, Hohlglaskörper 105.
Hillebrand, *W. F.*, Mineralwasser 318.
Hinsdale, *W. R.*, dichte Flusseisenblöcke 40.
Hirsch, *R.*, Phenyläther und Oxydiphenyl 416.
— Amidodiphenyl 417.
— Nitro-β-Naphtylamine 432.
— Indulin + Benzidin 464.
— p-Amidodimethylanilin, Oxydation 474.
Hirst, Muttermilch, Ersatz 343.
Hirzel, *H.*, Extractionsapparat 298.
Hittcher, Lactokrit 338.
Hölken, Frau, Kesselspeisewasser 323.
Höndorff, *Becker & Co.*, Bariumhydroxyd aus Bariumcarbonat 99.
Höpfner, *C.*, elektrometallurgischer Apparat 16.
Hörder Verein, Entschwefelung des Roheisens 41.
Hörenz, Zugregler 194.
Hoesch, *E.* und *Krause*, M., farbige Wasserzeichen 507.
Hoffmann, *O.*, Induline aus α-Naphtol 464.
Hofmann, *E.*, poröse Steine 134.
Holde, Fett-Untersuchung 356.
— Olivenöl 356.
Hollrung, Nematoden 198.
— Rübenschwindsucht 199.
— Enchytracen 199.
Holm, Reincultur von Hefen 267.
Holz, *M.*, Mehluntersuchung 357.
— deutsches Soldatenbrod 358.
Holzmann, *P.*, Trockenvorrichtung an Ringöfen 118.
Honigmann, *M.*, Feuerung 192.
Honold, Entsilberung des Werkbleis 13.
Horgan, Verbleien 53.
Horn, Stickstoffbestimmung in rauchschwachen Pulvern 150.
Hornig, Cyanammonium im Rohgas 170.
Howe, *H. M.*, Manganstahl 32.
Hoz, *C. A.*, Hefe-, Aufzieh- u. Reinigungsapparat 271.
Hradil, J., Hefenbildung 285.
Huckendick und *Lefelmann*, Meilerverkohlung 182.
Hüber, Torpedos 146
Hüppe, bittere Milch 336.
— sterilisirte Milch 343.
Hugouneng, Farbstoffe in Naturweinen 253.
Huillard, *A.*, Klären von Gerbstoffextracten 388.
Hulwa, Kalkbrennofen 98.
Hyde, Hopfengerbsäure 263.

I.

Ihl, Holz, Kochen mit Natronlauge 504.
Ilges, *R.*, Fuselölabscheidung 289.
Irmisch, *M.*, Heferassen 269.
van Itallie, *L.*, Belladonna 403.

J.

Jackson, Gasentwickelungsapparat 75.
Jägenhorst, Wasserstoff 72.
Janke, Zimmt und Macis 371.
Jannasch und *Aschoff*, Bleiglanz, Analyse 20.
Jannasch und *Gregory*, Mangan, Trennung von Zink 28.
Jannettaz, Silber 6.
Jasper, Erdöl im Unter-Elsass 159.
Jensen, Trocken-Vorrichtung 255.
Jensen und *Lünde*, Milchfehler 336.
Jerzmanowski, Leuchtgas 179.
Jesser, Wasser, Ablagerung 322.
Jessup, *J. C.*, Schweinfurtergrün 408.
Jörgensen, Hefe 268.
v. John, Soole, Mineralwasser 317.
John Patten Manufacturing Comp. Vacuum-Pumpe 331.
Johns u. *Purchase*, Metallüberzüge 53.
Jones, *A.*, Puddelofen 40.
Joray, Metallüberzüge 17.
Jüngling, *H.*, Centrifugal-Sortirmaschine 246.
Jürgens, condensirte Milch 343.
Jungfleisch, *E.* und *Leger E.*, Cinchonin 402.
Jungnickel, Trockenelement 537.

K.

Kaemmnitz, Form für Cementgüsse 132.
Kaemnitz, *H.*, Berieselungskühlapparate 265.

Kahle, Färben von Garn 492.
Kalle & Co., ∂-Naphtylamin-β-sulfosäure 429.
— Phenylamido-β-napthol 429.
— Nitroso-β-naphtylaminsulfosäure 432.
— Anilidoisonaphtylrosindulin 469.
— Chrominbase 475.
— Färben mit Nitroso-β-Naphtylamin 496.
— Metallbeizen 493.
Kamen, Typhusbacillen im Wasser 319.
Kappeller, Ebullioskop 254.
Karez, oxydimetrische Zuckerbestimmung 231.
Karlik, Diffusion 203.
Karnasch, feuerfeste Magnesiasteine 100.
Kast und *Lagai*, Geruch des Petroleums 163.
Katzer, F., Wasserversorgung 319.
Kauffmann, F., Darrapparat 260.
Kaull, H., Milchuntersuchung 335.
Kawalewski, F., Schachtöfen 117.
Kawalewski, F. und *du Pasquier*, Rost für Schachtöfen, Aufgeben von Brennstoff bei demselben 126.
Kayser und *Schulz*, Seide, Beizung mit Gerbstoff 498.
Keinke, Giessform für Kerzen 307.
Kellner, Bleichen mittelst Elektricität 488.
— Zellstoff mittelst elektr. Stromes 501.
— baumwollartige und leinenartige Faserstoffe 502.
— Bleichen von Faserstoffen 503.
Kempner, J., Milchglas 103.
Kern und *Sandoz*, Gallocyanin und Toluidin etc. 474.
Kessler, Objectivverschluss 521.
Ketjen, L., Fäcalwässer 326.
Kette, Kartoffelconserven 373.
Kirschbaum, K. und *Schnitzer A.*, Ersatzmasse für Lagermetall 135.
Kisslinger, F. J., Ventilspund 272.
Kjeldahl, Cholin im Bier 274.
Kleemann, Trockenapparat 523.
Klein, W., Kirschen 362.
Klein, Schanzlin und *Becker*, Kühlapparat 267.
Kleist, M., Coksofen 185.
Klinger, A., Färben der Würste 350.
Klinger und *Bujard*, Canaigre 388.
Klönne, Gasometerglocken 173.
Knabe, Färben von Leder 391.
Knebel, E., Kolonin 405.
Knickerbocker, R., Ziegelpresse 119.
Knoll & Co., Zimmtsäure-Guajacolester 396.
Knoop, Kohlensäure 75.
— Mineralwasser 327.
Knorr, L. und *Duden, P.*, Phenylmethyl-pyrazolidon 399.
Knorr, L. und *Taufkirch, H.*, β-Methylamidocrotonsäureanilid 399.
Knorre, Gerbereiabfälle 384. 391.
Koblenzer, Färben von Garn 492.
Koch, Wärmemesser für Darrgut 260.
Köchlin-Baumgartner, Bleichen mit Wasserstoffsuperoxyd 491.
Koefoed, Fettsäuren der Butter 346.
Köhler, Schnitzeltrocknung 207.
Köllner, Reinigen von Oel 312.
Koenig, Kaffeesurrogat 368.
König, Schlamm aus Kläranlagen 383.
König, J. und *Hart, F.*, Verseifung der Butter 347.
Kohlrausch, Angreifbarkeit des Glases 102.
— Serien-Apparat 519.
de Koninck und *Nihoul*, Nitrate, Bestimmung 384.
Kornauth, Theeuntersuchung 366.
— Cacao 470.
Kortüm, Gefäss für comprimirte Gase 76.
Koser, W., Winkelkühler 286.
Kossmann, Edelmetallhaltige Erze 6.
Kramer, rotgefärbter Sprosspilz 247.
Kramer, C. A., Kaffeebohnen 367.
Kramer, E., Kartoffeln 279.
Krause, G., Flugstaub 24.
Kreis, H. und *Baldin, W.*, Verseifung des Butterfettes 348.
Kröhnke, Fixirbad 513.
Krohn, B., Eisen-Brücken 31.
Krone, farbige Photographien 514.
Krügener, Wechselvorrichtung in der Camera 517.
— Camera 518.
Krupp, Fr., Martineisen zu Kesselblech 31.
Kühn, Fettgehalt der Milch 337.
Kühnemann u. *Winter*, Erbsen 359.
Küpper, Kohlen-Trockentürme 185.
Kuffner, Pülpefänger 204.
Kuhnert, A., Thon, Zerkleinerung und Reinigung 111.

Kuhse, Magnesiumlampe 510.
Kukla, Malzverzuckerungsprobe 275.
Kunatts, Naphtalin in Gasrohrleitungen 170.
Kuntze, hydraulische Bindemittel 129.
Kupelwieser, Flusseisenerzeugung 30.
Kuthe, Saftscheidung 209.
— Zucker aus Füllmasse 219.
Kyll, *P.*, Kühlapparate 265.
Kyte. Bleiweiss 407.

L.

Lachaud u. *Lapierre*, Chromgelb 407.
Laesecke, Maserirung 493.
Lafar, Mikroorganismen in Butter 347.
Lambert, Verdampfapparate 216.
de Lambilly, Ammoniak 97.
Landgraf, Abwässer, Reinigung 324.
Lang, Dinsmore-Verfahren, Gasfabrikation 164.
Lange, *M.*, Dijodthioresorcin 395.
— Toluolsulfosäuren 413.
— Aethenylnaphtylendiaminsulfosäure 431.
— α-Nitro-α-naphtyloxaminsäure 431.
Lange u. *Kossmann*, Zinksulfit 24. 67.
Langen und *Hundhausen*, Kühlapparat 265.
Langenbruch, zusammenlegbare Camera 515.
Langer, *Th.*, Brauwasser 254.
von Langer, Pietzka'scher Puddelofen 40.
— Wassergas 190.
Langley, *J. W.*, Aluminium 5.
Lanke u. *Huch*, Anwärmevorrichtung für Rübensäfte 207.
Lanz-Girod, Decoration auf Stahlwaaren 54.
Larrony, *G.*, Bleioxyd 407.
Lasché, *A.*, neue Hefeart, Mycodermaarten 269.
Lattermann, *G.*, Lauthenthaler Soolquelle 317.
Lussay u. *Langlois*, Thermolactometer 337.
Lauth, Porcellan 112.
— Glasurmischung für Blau 114.
Lauth und *Dutailly*, Glasuren 114.
Laves, *E.*, Triäthylsulfonmethylmethan 398.
Lea, *C. M.*, allotropisches Silber 6.
Lébédeff, Ofen für Eisengewinnung 45.
Ledebur, Hartguss 48.
Leeds, Proteide in der Milch 334.
Leeds Alb. R., Filtration 322.
Lefelmann, Holzgase 182.
Leffmann und *Beam*, Verseifung der Butter 347.
Lehmann, *H.*, Gipsgegenstände 99.
Lehmann und *Klauss*, Reinigung von Zuckermasse 220.
Lehner, künstliche Seide 486.
Leiner, *A.*, Bestimmung von Gold und Silber 6.
Leith, *J.*, Sodarückstände 86.
Leith und *Haddock*, Le Blanc-Process 87.
Leng, *F.* u. *Ch.*, Flaschenhälse 105.
Lenski, Backofen 358.
Lenz, *C.*, wasserdichtes Papier 507.
Leo, Magnesitsteine für Hochofenherde 36.
Léon, rauchende Schwefelsäure 66.
Leonhardt & Co., Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan 410.
— Pyronine 442.
— Akridinfarbstoffe 442.
— Nitrosodimethylanilin und alkyl. m-Amidophenol 466.
— Nitrosodimethylanilin + Diphenylnaphtylendiamin 467.
— Mononitroso-Dioxynaphtalin 496.
Lepsius, Schiesspulver 136.
Lescovac, Peronospora 245.
Lesser, Speiseeis 329.
Lettré, elektrische Sengvorrichtung 489.
Levy, Ammoniak im Regenwasser 316.
Lewes, Bunsenflamme 170.
Leydier, Weincultur 242.
Lezé u. *Allard*, Milchfettbestimmung 338.
Liebig, Gerinnen der Milch 335.
Lifschütz, *Börnstein* und *Chemische Fabrik Grünau*, Zellstoff und Oxalsäure 503.
Lillie, Verdampfapparat 215.
Lindemann, *G.*, Blauholzextracte 408.
Lindet, höhere Alkohole 292.
Lindner, Infection der Würze 264.
— Unterscheidung der Heferassen 268.
Lindner, *C.*, künstliche Steine 135.
Lindner & Sohn, Kastenpresse 106.
Linossier, schweflige Säure als Antisepticum 283.
Lintner, Isomaltose 261.
Lintner, Polarimeter 275.

Lintner und *Bungener*, Hopfen 274.
Lintner u. *Düll*, Gersten-Gummi 274.
— Stärkebestimmung 292.
Lippert und *Sohn*, Kunststeine mit Glasoberfläche 135.
v. Lippmann, Rohzucker 197.
— Vorwärmer in Zuckerfabriken 207.
— Würfelzucker-Verfahren 222.
— Raffinose 231.
— Organische Säuren des Rübensaftes 233.
Lippmann, Ed., Methylchinin 402.
List, Düngerstreumaschine 376.
Lloyd, Schweissen von Röhren 53.
Lochtin, Naphtarückstände-Feuerung 163.
Lohmann, Sprengen in Schlagwetter-Gruben 147.
Lohse, Maass für Lichtempfindlichkeit 509.
Lommatzsch, A., Centrifugal-Entfettungsmaschine 298.
Long, H., Wasser-Reinigung 323.
v. Lorenz, N., Alkoholformeln 291.
Luce, Camera 517.
Lucke, C., Cementplatten 132.
Lübbert und *Roscher*, Conservebüchsen aus Aluminium 5. 375.
Lührig, Yeadon und *Adgie*, rotirende Retorte 166.
Lührmann, Aufgebevorrichtung für Schachtöfen 37.
— Verladen flüssiger Schlacke 39.
Luhmann, E., Kohlensäure aus Alkalicarbonat 76.
Lumière, Zinkographie 515.
— Camera 517.
Lundholm u. *Hosie*, Sprengstoffe 144.
Lunge, Volumgewichte von Salpetersäure 78.
— Gasvolumeter 152.
— Melassenschlempe 223. 293.
Lunge und *Marchlewski*, Kohlenstoffbestimmung im Eisen 33.
— Volumgewichte von Salzsäure 61.
Lunge, G. und *Schmid*, Conservebüchsen aus Aluminium 5.
Lussiez, Färben von Garn 492.
Lutz, Speck 351.
Lyte, Farnham Maxwell, Darstellung von Alkalicarbonat und Chlor 85.

M.

Mac Clure & Co., Presskohlen 184.
Mac Donald, Mineralwasser 326.
Macintire, J., Stahl 41.
Mackay, F. N., Compressionspumpen für Kälteerzeugung 333.
Mc. Nicol und *Bernheimer*, Zeugdruckmaschine 493.
Maercker, Kartoffeln 279.
— Kalidünger 380.
Mahieu, Bleichen von Garn 488.
Maistre und *Campagne*, Wiedergewinnung von Indigo 496.
Majert, W., Glycocollderivate 393. 414.
— Sulfo-Rhodamine 429.
— Tetramethyl-m-phenylendiamin u. Phtalsäureanhydrid 439.
Maljean, gefrorenes Fleisch 351.
Malot, C., Phosphor, Bestimmung im Eisen 33.
Malvoux, Infection des Wassers 328.
Malyschew, Heizung der Glashäfen 189.
Mandl, L., Dämpfeverfahren 280.
Mann, Lupinen 281.
Mannesmann, M., Form- und Walz-Verfahren 51.
— *R.*, Mischen flüssiger Metalle 47.
— Leuchtgas 167.
Mansfeld, Honig 362.
Marble und *Simons*, Kugeln 51.
Marcano, V. und *Müntz, A.*, Ammoniak in der Luft 316.
Marck, G., Kartoffelkrankheit 279.
Marcus, Elektrodenanordnung 536.
Marek, Chilisalpeterdüngung 382.
— Wurzelbrand der Rüben 199.
von Markhoff-Mautner, Geschoss 147.
Marpmann, Brechungsindex für Butter etc. 348.
Marris, E., Kesselstein 323.
Martelli, weisser Senf 362.
Martensen, Peptone 354.
Martinaud und *Rietsch*, Fermente der Trauben, Weinhefe 247.
Marx, J., elektrolytische Zersetzung der Halogenalkalien 82.
Maschinenbau - Actien - Gesellschaft vorm. Beck & Henkel, Eintrocknen von Blut 524.
Maschinenbauanstalt Humboldt, Kühlschiff 265.
— Auslauge- und Löseapparat 527.
Maschinenfabrik Grevenbroich, Apparat zum Kühlen etc. 266.
Massute, Dörrgemüse 373.
Matthes, Gerste 256.
Maxim, Nitro-Cellulose 138.

May, Formen von Zucker-Füllmasse 222.
— *M.*, künstliche Steine 134.
Mayer, *A.*, Butterfett 334.
— *R.*, Berberin 402.
Mecke u. *Wimmer*, Schweineschmalz 355.
Medicus, Beurteilung des Wassers 328.
Medicus u. *Immerheiser*, Dextrin 239.
Mehrtens, Martinflusseisen für Brücken 30.
Melnikow, Gold 6.
Mengarini, *F.*, Säuregehalt des Weines 249.
Merck, *E.*, Fleischpepton 354.
— Pseudocodein 401.
— Apoatropin 403.
Mercklin und *Losekann*, Chlormethylalkohol 392.
de Méritens, *A.*, galvan. Doppelelement 534.
Merry, *A.* und *Phipson*, *T. L.*, Explosion von Natriumflaschen 2.
Mestre, Orangensaft 364.
Meurer, *O.*, Malztennen 257.
Meyer, *A.*, Vormaischapparat 281.
Meyerhöfer, Conserven 373.
Michaelis, Entformen der Cement-Zugprobekörper 129.
— Zerstörung von Cement durch Meerwasser 130.
— *A.*, Thionylamine 410.
de Michele, *V.*, Cement-Prüfmaschine 130.
Miethe, Teleobjectiv 520.
Migula, Bacterien im Wasser 328.
Mik, Pülpefänger 205.
Miller, *J.*, Wasserdichtmachen von Geweben 490.
Minor, *W.*, Rösten von Zinkblende 24.
Mitscherlich, *A.*, Holz, spinnbare Fasern 485.
— Holzpulver 501.
Möhlau, *R.*, Lanuginsäure 307.
Möller, Camera 516.
— Objectiv-Verschluss 520.
— *P.*, Ausschmelzen des Trans 298.
Mond, *L.*, Nickel und Nickelkohlenoxyd 27.
Moritz, Maltodextrine 260.
Morpurgo, Tannin-Bestimmung 388.
Morris und *van Vestrant*, Retorte, Ladung 164.
Mosquera-Julia Food Co., Bromelin 354.
Le Motte, säurebeständige Steine 133.
Mowbray, Nitrocellulose 138.
Mühlhäuser, Nitrocellulose aus Jute 136.
Müller, *A.*, Heringskuchen 360.
— *F. C.*, Eisenlegirungen 32.
— *G.*, Ringöfen 118.
— *J. A.*, Kohlensäure des Weines 253.
— *M.*, Flaschenhalter 105.
— und *Ohlmer*, *α*-Naphtol zur Zucker-Bestimmung 230.
Müller-Thurgau, Wein, Hefe und Gärung 248.
Münch, *O.*, Vormaischer 281.
Müntz und *Girard*, Nitrification 382.
Müthel, Zink-Kohlen-Element 536.
Mussi, Cradine 355.
Muter u. *Koninck*, Schweinefett 355.
Mylius und *Förster*, Alkalibestimmung 88. 101.
— Einfluss des Wassers auf Glas 102.
— Alkalität des Wassers 329.

N.

Nahnsen, Zink 24.
Namias, *R.*, Schlackenanalyse 34.
Napravil, Etagen-Fachfilter 213.
National Salt and Chemical Company, Verdampfen von Soole 80.
Natterer, Wasseruntersuchung 316.
Naumann, *A.*, Wassergasbildung 176.
Négrier, *C.*, Concentrirung von Schwefelsäure 64.
Neide, Zerkleinerungsapparat für Rübenschnitzel 206.
Neill, *J.*, Bleischachtofen 20.
v. Nencki, *M.* und *v. Heyden*, Dr. F. Nachfolger, Salole 396.
Nenninger, Rauchgase 193.
Nessler, Verschnittweine 250.
Neuerburg, *M.*, Schwefelsäure-Concentration 65.
— Ersatz von plastischem Thon 111.
— Feuerrost 191.
Nevinny, Gewürze 371.
Newhouse, Röstung der Bleierze 20.
Nicolle, Gerbstoff im Wein 253.
Niebel, Nachweis von Pferdefleisch 350.
Niederhäuser, *E.*, Phosphorsäure im Wein 251.
Niederstadt, Ernährungsfähigkeit der Milch 335.

Niederstadt, Milchpräparate 343.
— Kefir 344.
— Cognac 364.
— Bananen 372.
Nielsen, Wasser 319.
Niemöller, Klebstoff aus Johannisbrod 522.
Nietzki, Paraamidodinitrodiphenylamin, Azofarbstoffe 446.
Niver, Glaspfeife 104.
Nördlinger, Extractionsrückstände 300.
— Pflanzenöle 300.
Nörlöw, Butter-Schleuder 345.
Norres, Percussions-Zündvorrichtung 150.
Norton und *Adcock*, Metallröhren 52.
Nowoczek, Vermehrung von Runkelrüben 197.
Nürnberger, Färben von Garn 492.
Nungesser, Undichtigkeitsprüfer für Gasleitungen 174.

O.

Ochse, Patronen für Knallgasfüllung 150.
Ochsenius, Erdöl 157.
Odernheimer, Färben mit Goldsalzen 499.
Oehler, K., Bismarckbraunsulfosäuren, Azofarbstoffe 450.
— p-Amidoacetanilid, Azofarbstoffe 461.
Oerter u. *Kernaul*, Mineralwasser 326.
Oesterreichische Seifensieder-Gewerks-Gesellschaft, Colonnencondensator 301.
Ohlmüller, Abwässer 323.
van Oldruitenborgh, Aluminium 3.
Oncken, Holzzellstoff 502.
Orbach, Walzendruckmaschine 493.
Orr, Hovenden und *Vass*, Mineralwasser 326.
Orth, Alizarinblau 481.
Osborne, Hafer 357.
Osenbrück, W. und *A.*, Abdichten von Stopfbüchsen 334.
Ostwald, Anethol 372.
Otto, R. und *Holst, A.*, Morphincarbonsäureester 401.
— und *Kloos*, Periklas 61.
Overbeck, Schwefel im Hopfen 274.

P.

Paalzow, Maischdestillircolonne 288
Paetow, Reinigung v. Rohzucker 220.
Page und *Anderson*, Löten von Aluminium 5.
Pagnoul, Frostrüben 233.
Pahl u. *Ingwersen*, Conservebüchs. 375.
Palm, C., Zinkdestillirmuffeln 23.
Paparelli, L., Olivenöl 356.
Pape, Isolirmasse 538.
Parietti, E., Typhusbacillen im Wasser 319.
Parkinson, Sauerstoff 73.
Paschkis, H., Ukambin 405.
Passerini, N., Kichererbse 361.
Paternò, E., Thermalquelle 318.
Pearson u. *Pratt*, Aluminiumeisen 5.
Pecher und *Sohn*, Naturgummi 160.
Pellet, Polarisationsrohr 226.
Pelzer, F., Filter 321.
Pennington, Bleisulfat 407.
Perdrix, Amylalkohol 282.
Perino, Kupfer-Laugeapparat 17.
Petermann, Gelatine-Abfälle 384.
Peters, Th., Indulinsulfosäure (Indocarmin) 471.
Petit, Dextrin 240.
Pettenkofer, Abwässer 323.
Petzold, Brausemischungen 327.
Pfaundler, Vacuum-Gärverfahren 270.
Pfeifer, Gasbehälterglocken 173.
Pfeiffer, Angreifbarkeit des Glases 102.
Philips, B., Acetyläthylphenylhydrazin 393.
Phillips, H. L., Flaschenhalter 105.
Pick, Caseinkitt 522.
Pictet u. *Popovici*, Isochinolin 400.
Piefke, Sandfilter 254. 320.
— Wasserreinigung 321. 322.
Pieper, gekörnte Nitrocellulose 141.
— *C.*, Malztrommel 257.
— elektr. Strom beim Gerben 389.
Pinette, J., Butteranalyse 347.
Pinkernelle, Camera 519.
Pintsch, Gasglühlicht 181.
Pittsburg Reduction Company, Eisen-Aluminiumtitan 32.
Plugge, P. C., Sophorin 406.
Pötschke, plastische Photographie 521.
Pohlenz und *Borchardt*, Speckglanz des Kammgarns 490.
Poirrier, A. F., Nitramine-Azofarbstoffe, Reduction 445.

Polenske, Fleisch-Conservirungsmittel 352.
de Pont. A. und *S.*, elfenbeinähnliche Masse 99.
v. d. Poppenburg, J., galvan. Element 535.
Poudroux, galv. Element 536.
Poulenc, Copirrahmen 513.
Precht, Schwefel in Kalisalzen 92.
Price, Gasofenvorlage 168.
Printz, O., Sorel-Cement 131.
Prinz Carlshütte, Graul, Hensel & Co., Filter 528.
Prior, Caramelisirung 258.
— Acidität der Würze 276.
Prött, Lichtpausen 513.
Prud'homme, Bleichen mit Wasserstoffsuperoxyd 491.
— Metallbeizen 495.
Pujos, Gerbverfahren 388.

Q.

Quiriny, Parakresol 386.

R.

Rabache, C., Rösten der Zinkerze 24.
Rabinsohn, Phosphorescenz, Apparat 542.
Rach, extractreiches Bier 262.
Radlauer, Antiseptin 385.
Raps, Quecksilberluftpumpe 530.
Raspe, Desinfectionsmittel 386.
Rassmus, Doppel- bezw. Schnitzelmesser 202. 203.
— Diffuseure 204.
— Saturations-Controlapparat 212.
— Desgl. und Titrirapparat 227.
Rassmus u. *Paasch*, Titrirapparat 540.
Rathai, Blak-rot-Krankheit der Reben 244.
Ravizza, Mostgärung 247.
Raymann und *Kruis*, Chemisch-biologische Studien 286.
Raynaud, Darstellung von Soda und Chlor 84.
Rebikow, Agar-Agar-Lösung 512.
Reckenzaun, Elektrodenplatten 538.
Redl, Fassleimung 160.
Reich, Wässerung der Milch 339.
Reich, K., Natriumcarbonat 88.
Reich, S. & Co., Mattirung 107.
Reichard, A., Vergärungsgrad der Würzen 264.
Reinhard, Braupfannen 263.
Reinhardt, C., Phosphor, Bestimmung im Eisen 33.
Reinke, Schlammstärke 238.
— Gärung 270.
— Schlempeanalyse 292.
Reinsch, Plattencultur 328.
v. Reis, Schwefel, Bestimmung im Eisen 33.
Reitlechner, C., Gärung 249.
Remmert, W., Reactionswärme beim Chlorverfahren u. dgl. 61.
Remmler, W., Trennung von Blei und Wismut 20.
Remy, Erhardt & Co., Diamidobenzenylamidophenylmercaptan 456.
— Monoamidobenzenylamidophenylmercaptanazofarbstoffe 456.
Renould u. *Saint-Paul*, Gasröhren 174.
Reuther, C., Formpresse 45.
Reverdin und *de la Harpe*, assimilirbarer Kalk im Erdboden 385.
Rhenania, Muffelofen zum Rösten 63.
Richards, J. W., Zink 24.
Riche, B., Sterilisation 319.
Richmond, Fettgehalt der Milch 338.
Richter, Pasteurisirungsapparat 271.
Riedel, J. D., Jodophenin 393.
— Tannin 397.
Riehm, Kältemaschinen 332.
Riekmann, A., elektrolytische Zerlegung von Kochsalz 84.
Rietz u. *Herold*, Aluminium und Magnesium 4.
Riss, E., Alkoholverlust bei der Gärung 285.
Ritter, elektrisches Schweissen 49.
Ritthausen, Wachholderbeerbranntwein 365.
Rivière u. *Bailhache*, Alkohol 280.
Robein, brauner Holzstoff 501.
Roberts u. *Wing*, Stalldünger 380.
Robertson u. *Black*, Nesselfasern 485.
Robitschek, J., Reblaus 244.
Rodewald, Butteruntersuchung 349.
Röher, Universalsparbrenner 179.
— Bunsenbrenner 542.
Rohrbeck, Sterilisirung 375.
— Desinfectionsapparat 386.
— Wärmeregler 532.
Rohrmann, L., Essigsäure 392.
Romiguères, chemische Behandlung von Zuckersäften 209.
Rommier, Weinhefe 247.
Roozeboom, Nordseewasser 316.

Rosenfeld, *M.*, Natrium. Reinigung 2.
Rosenhauer, Holzschleifmaschine 500.
Rosenkötter, Zündhölzer 155.
Rossel, Fehling'sche Lösung 240.
Rossi, Siliciumbestimmung 33.
— Aluminiumbestimmung 35.
Roth, *H.*, Wasserentlüfter 330.
Rothe & Co., Desinfectionsapparat 387.
Rothenbücher, *B.*, Bierklärung 271.
Rotten, Hydrosulfit-Indigoküpe 495.
Rüber, *C. N.*, Bierwürze 262.
Rüdel, *C.*, Berberisalkaloide 402.
Rühle, Glashärten 102.
Rumford Chemical Works, Backpulver 358.
Rupp, *G.*, Stahlquelle 317.
Russel, Wasseruntersuchung 316.
Rylands, T-Rohre aus Glas 107.
Ryves, Sprengstoffe 145.

S.

Saare, Kartoffelstärke 237.
— Flusssäure in Stärkefabriken 238.
Sänger, Würfelzucker, Verfahren 222.
Sagnier, Milch 335.
Sahlfeldt, Feueranzünder 194.
Salenius, Butter-Schleuder 344.
Salisch, Reisigfütterung 362.
Salomon, Röstapparat 368.
— Trockenapparat 523.
Salzbergwerk Neu-Stassfurt, Kaliumcarbonat 93.
Sanford, Gas aus Steinöl 178.
Santurio, Filterreinigung 321.
Sartori, Quark aus Schafmilch 349.
Sauer, *F.*, Malzwein 263, 365.
Sauerbrey, *R.*, Schleudermühle 128.
Saxl u. *Oberländer*, Celluloselauge 522.
Scala, *A.*, Rum 364.
Schäfer, Mostuntersuchungen 246.
— *C.*, Entpichmaschine 272.
Schaffer, Kahmpilz 251.
Schallmo, *V.*, Malzentkeim-, Putz- und Polirmaschine 259.
Scheibe, *A.*, Milchuntersuchung 335.
Scheibler, Löslichkeit von Zucker 234.
Scheller, Rieselverdampfapparate 214.
Schenk V., Gärspund 248.
Schenkel, Nitroglycerin 142.
Scherb, Seife 305.
Schertel, *A.*, Bleikammerprocess 67.
Scheurer, *A.*, Chrombeize 494.
Scheurlen, Bacteriengehalt der Milch 340.
Schilling, *E.*, Intensivlampen und Strassenlaternen 181.
Schippang & Wehenkel, Objectivverschluss 520.
Schirp, Etagen-Trockenofen 522.
Schleuning, künstliche Steine 134.
Schmahl, Farbenbindemittel 312.
— Leim-Ersatz 408.
Schmidheiny, Thonstränge, Zusammenbacken 121.
Schmidt, *E.*, Fettbestimmung 337.
— Scopolamin 404.
— *R. E.*, Polyoxyanthrachinone 479.
— u. *Gattermann*, Dioxyalizarinblau 480.
Schmitt, Säuglingsernährung 340.
Schmitz u. *Toenges*, Oxyfettsäuren 306.
Schnabel, *H.*, Thiosulfatprocess für Silberextraction 8.
Schneider, Camera 518.
— *G.*, Sterilisiren von Bier 271.
Schoefer, *A.*, Trockenturm für Cementrohstein 124.
Schönfeld, Seifenformkasten 307.
Schönwälder, Siemens-Martin-Ofen 42.
Scholz, *A.*, Fassreinigung 272.
Schopper, Messen der Dehnbarkeit 541.
Schott, *O.*, Thermometerglas 102.
Schou, Kühlrohrleitung 331.
Schramm und *Chechong*, *A.*, Dauerbrod 358.
Schreib, *H.*, Abwässer 239. 323.
Schreiner, Wechselcassette 519.
Schreyer, Fleisch-Kühlräume 351.
Schrodt, *M.* u. *Henzold*, *O.*, Butterfett 347.
Schröder, Rieselverdampfapparat 215.
— Cacaowaaren, Untersuchung 370.
Schrohe, Koji und Motoh 283.
Schünemann und *Hildebrandt*, Kaltluftmaschine 333.
Schütz, *J.*, Aräometer für Harn 540.
Schuhmann, Zersetzbarkeit von Silbersalzen 509.
Schultze, wilde Hefen 264.
Schulze, Zerkleinerungsapparat 280.
— Schnitzelfänger 207.
— Fixiren von Wollwaaren 490.
— *E.*, *Steigler* und *Maxwell*, Leguminosen 359.
Schuntz, Ausschanksystem 271.
Schwager, Kegelfaltenfilter 212.
— Gegenstromcondensator 214.

Schwager, *J.*, Rundofen 191.
Schwartzkopff, Bestimmung minimaler Zuckermengen 230.
Seger, Färbung des Thons 111.
— Glasuren 113.
— Unterglasurfarben 114.
— japanische Porcellanfarben 115.
Scher, Pyroxylin 139.
Seibels, *A.*, Schwefellanolin 300.
Seidel, Brennofen 118.
Seiffert, Talg- und Wabenschmelzapparat 298.
Setz, Rechen für Papierstoff 505.
Seyffart, Saftanalysen 204.
Shaw, *E.*, Färben von Leder 390.
Shelton, Wassergasapparate 177.
Sidersky, Quarz-Methode 227.
— Zuckerausbeute 230.
— Magnesiabestimmung in Zuckermassen 231.
Siebeck, Scheidnng bei beschränkter Kalkanwendung 208.
Siebert, *C.*, Lupanin 406.
Siedel, Milch-Untersuchung 334.
Siedler, Wasserreinigung 321.
— Permanganatprobe 329.
Siemens, *Fr.*, Flammofen 43.
— Zwillingsschachtofen 127.
— Gasmesser 174.
Siemens & Halske, Ozonröhren 74.
von Sigmond, *A.*, Erzeugung von Presshefe 294.
Silbergleit, Entwickelungsschale 512.
Silbermann, Schlagfeuerzeug 179.
da Silva, *Ferreira*, Entfärbung der Weine 253.
Simon, *W. H.*, zinkhaltige Thone 22.
Simonin, *G.*, Rösten der Zinkerze 24.
Simpson, Calciumphosphat 379.
Sirvin, Fernphotographie 510.
Slama, *V.*, Destillationsapparat 302.
Slater, und *Native Guano Comp.*, Reinigung von Abwässern 325.
Slawianoff, *Nik.*, dichte Güsse 48.
Smidth & Co., Trockentürme 123.
— Trockenschacht 523.
Smith, *E. F*, Goldbestimmung 6.
— und *Wallace*, *D. L.*, Kupferglanz, Analyse 14.
Smuts, Goldamalgamator 6.
Sobotka, Essig 365.
Sochaczewski, gezuck. Weissweine 254.
Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis, Chininsulfat 402.
Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis, Benzoylbenzidin 420.
— Amidotriphenylmethanderivate 435.
— Nitro-Fuchsin 436.
— Farbstoffe aus Nitraminen und Salicylsäure etc. 449.
— Indulin aus p-Diamidoazoxybenzol 464.
Société Compagn. Paris. de Couleurs d'Aniline, Tropin 404.
Société Générale de Maltose, Braugerste 255.
— Flusssäureverfahren 284.
Société Geneste, *Herscher & Co.*, Sterilisirapparat 319.
— Sterilisir-Gefäss 374.
Société des Parfums naturels de Cannes, Abtreibung des Lösungsmittels aus Fetten 299.
Société Rouart frères & Co., Wasser, Sterilisirung 320.
Soda Improvements Company, Aetzalkali 85.
Soetje und *Kahl*, Torfmull 183.
Sokolow, *N. W.*, Coffein 405.
Soltsien, Eichelbrod 359.
— Lupinen 360.
Sommer, Emaillir-Ofen 54.
— Anstrichöle 309.
Sostmann, Rübenmieten 201.
Soxhlet, Beurteilung der Milch 335.
— Milchsterilisirungsapparat 340.
— *V. B.*, Quercitron-Farbstoffe 409.
Später, *K.*, Magnesiumcarbonat 99.
Spehr, *P.*, Ephedrin 406.
Speidel, *H.*, Centrifugal - Pappentrockner 507.
Speyser, *A.*, Ofen zum Brennen von Portland-Cement 126.
Spiegel, Düngerstreumaschine 377.
Stade, Zuckerrohr 234.
Stahl, *W.*, chlorirende Röstung 15.
— Kobalterze 27.
Stammer, Fluorscheidung 209.
Standard Coal and Fuel Co., Brennstoffe 186.
Starck & Co., Gerbverfahren 389.
Starke, Schlichtekocher 490.
Staudenheim, Blitzlampen 510.
Steffen, Auswaschverfahren 219.
Stehlick, Ziegelschlagmaschine 119.
Stein, Magazincamera 515.
— H., Seger-Porcellan 113.

Stein, Bergé und *de Roubaix*, Verseifung 302.
Steingröver. K., Apparat zur Fertigstellung von Bier 263.
Stèphanon, Zuckerrohr 234.
Stepanow, Bleichen durch Elektrolyse 489.
Stern, E., Mineralwasser 326.
Stiegel, Kunstwaben 362.
Stift, Abwässer-Reinigung 224.
— Aschenbestimmung im Zucker 227.
— Saturationsschlamm 383.
Stirm, Latrinendünger 381.
Stirn, Stereoskopcamera 515.
Stock, weisser Pfeffer 371.
Stöckel, G., Löt-Legirung 26.
Stokes, Conservirungsmittel 343.
Strassburger Maschinenfabrik vorm. G. Kolb, Weich-, Mälzungs- und Darr-Apparat 258.
Strebel, Gründüngung 381.
Street und *Desruelles*, Elektrodenmasse 538.
de Strens, E., Feuerung 191.
Stringfellow, carburirte Luft 179.
Strohmer, Scheideverfahren von Kuthe-Anders 207.
— und *Stift*, Stachys tuberifera 361.
Sturgeon, Th., dichte Güsse 48.
Stutzer, sterilisirte Milch 340.
— Fleischpepton 354.
— Palmkernmehl 361.
— Cacao 369.
Suckow & Co., Doppel-Gasreiniger 169.
Sudenburger Maschinenfabrik und Eisengiesserei, Nitrir- u. Trockenapparat 137.
Swift, Feuerungsanlage 192.
Swoboda, Taschenfilter 212. 320.

T.

Täuber, E., Nitro-p-oxy-azoverbindungen 419.
— Naphtylamin- und Naphtolsulfosäuren 421.
— Diamidocarbazol 434.
Tafel, J., Strychnin 403.
Tanret, Lävosin 273.
Taussig, Schmelzen im luftverdünnt. Raum 48.
Teclu, Universal-Gasbrenner 179.
Terne, Preservalin 352.
Theuerkorn, Holzschleifmaschine 500.
Thiel, Schiesspulver 140.
Thiele, α-Naphtol zur Zuckerbestimmung 230.
Thies, H. und *Herzig*, Entfetten von Baumwolle 485.
Thies, u. *Cleff*, Anilinschwarz 498.
Thörner, Acidität der Milch 335.
— Fettgehalt der Milch 337. 338.
— Brechungsindex d. Butter etc. 349.
— Mehluntersuchung 357.
Thomas, T. C. J., Glasgalle 103.
Thompson, W. H., Kugeln 48.
Thorne, Oelgas mit Sauerstoffzusatz 178.
Thost, Roststäbe 193.
Thranitz, Trockenelement 536.
Thümler, Ketten aus gepresstem Glas 106.
Thwaite, Herdofen mit Wärmespeichern 43.
Tietze, G., schwefligsaurer Kalk 283.
Tobias und *Fischer*, Entfettung des Cacaos 369.
Toby, Camera 516.
Törring, Rahm 344.
Tolomei, G., Essiggärung 392.
Tooker, G., künstliches Elfenbein 135.
Townsend, Aufbereitung 36.
Trenk, R., Schneckenpressen 121.
Trillat, A., Formaldehyd 392.
Trillich, Malzkaffee 368.
Tschiersky, Wechselcassette 519.
Tschirsch, grüne Farbe von Gemüse 373.
Tüchsen, C., Kühlen der Butter 346.

U.

Ullick, F., Wasserbindung 274.
Ulrich, G., Metallbeizen 494.
— Eisenbeizen 495.
Ulrich und *Vogel, E.*, Photochromien 514.

V.

Veith, Fassleimung 160.
— Erdöldestillation 160.
— Benzinrectification 161.
— Siedepunkte der Benzine 162.
Veith u. *Schestopal*, Erdöl 157.
— Mineralschmieröle 312.
Velde, Fleischpeptone 354.
Venator, Pechelbronner Erdölindustrie 158.
Versen, B., Bessemerbirnenboden 42.
Vibrans, Aufbewahrung von Rüben 200.

Vicario, M., Dijodguajacol 395.
Vieth, Milchanalysen 335.
— Rahm 344.
— Australische Butter 346.
— blauer Dorsetkäse 349.
Vignon, L. und *Cassella, L. & Co.*, Animalisiren der vegetabilischen Faser 485.
Vignon u. *Sislay*, nitrirte Seide 487.
Villon, ozonhaltige Weine 249.
— Ozon 290.
— kieselfluorwasserstoffsaure Salze als Beizmittel 494.
Vincent, P., Schmelzblöcke aus Kochsalz 80.
Vis, G. N., o-Oxäthylana-monoacetylamidochinolin 400.
Vivian, H., reines Kupfer 15.
Vivian, J. und *Bell, G.*, Ammoniaksodaverfahren 85.
von Vloten, Hängen der Gichten 37.
Voelckner, C. u. *Simony, L.*, pneumatische Tennenmälzerei 258.
Völler, Indigo 410.
Vogel, portugiesische Weine 251.
— Entfärbung von Wein 253.
— Feigenwein 253. 364.
— Conservirung des Stalldüngers 381.
— Schlachthausabfälle 382.
Vogt, Trockenelement 537.
Vortmann, Blei, Analyse 20.
Vulpius, Citronensaft 363.

W.

Waage, Th., Brod 359.
— Pressthee 367.
Wagner, R., Bleiauskleidung des Papierstoffkochers 503.
Wahl und *Henius*, Kohlensäure im Bier 262.
Walfard, A., Hefeabsatz in Schaumweinflaschen 250.
Walke, Entzündungstemperaturen von Explosivstoffen 154.
Wallmann, Kälteerzeugungsmaschine 330.
Wallstab, Schwimmervorrichtung 528.
Walter, A., Biergläser 106.
Wandel, Drehknotenfang 505.
Ward und *Gregory*, elektrischer Zünder 149.
Warren, Kalium-Natrium 2.
— Kupfer, Trennung v. Cadmium 14.
— Petroleum, Oxydation 163.
Warren, H. N., Verseifung 355.
Washington, S., Flaschenformen 105.
Waterhouse, negatives und positives photogr. Bild 509.
Waters, J., Röstöfen 191.
Webb, Reservoir für Gasbeleuchtungsapparate 179. 180.
— *T. G.*, Concentration von Schwefelsäure 64.
Webber, J. L., Pepsin 354.
Weber, C. O., Magnesiacemente 100.
Weber und *Sauer*, Glas 102.
Wedding, Elektrolyse von Kupferlösung nach Siemens & Halske 15.
Weeren J., Metalle u. Säuren 22.
Wegener, Phosphorsäuredüngung 378.
Weigel, Filter 529.
Weigelt, C., Kraftfutter 360.
Weigmann Rahmsäuerung 344.
Weilandt, Butteruntersuchung 349.
Weinstein, Erdöl von Peru 160.
Weisberg, Raffinose 231.
Weiss, Wellenrahmen-Filter 213.
Weiss und *Fabis*, Olivenöl 356.
Weisser, Temperaturmelder 533.
Weitenkampf, Gewinnung gelöster Stoffe 528.
Wensky, galvanisches Element 535.
Westendarp und *Pieper*, Schiesspulver 144.
Wever, Pülpetrocknung 238.
Weyr, Diffusionsmethode 203.
White, Aluminium 3.
— Visirscheibe 521.
Wiedemann, Gefriermaschinen 329.
Wiederer, N. & Co., Facettenschleifmaschine 116.
Wier, Magazincamera 519.
Wiesender, Leuchtgas 170.
Wiggin, Wendeapparat für Malz 258.
Wijsmann, Stickstoffgehalt der Hefe 269.
Wild, P., Margarintalg 298.
Wiley, Sorghum-Zucker 235.
— Gilt Edge Butter Compound 349.
— Mais 360.
Wilkening, Melassenschlempe 223. 293.
Will, Infection in der Brauerei 264.
— wilde Hefearten 269.
Willm, E., Stahlquellen 317.
Wilson, Austragevorrichtung für Salzabdampfpfannen 79.
Wimpf, H., Condensationstopf für Salzsäure 61.
Windisch, Bierwürze 270.

Windisch, Weizenproben 273.
— Branntweine 363.
Witt, Cyanamin 469.
Wohl, Sprengöle und Dynamite 143.
Wolf, Tränken von Holzstoff 502.
Wood, S. W., Eismaschine 329.
Wortmann, J., Diastase 279.
Wrede, Rübenmieten 201.
Wünsche, Magazin-Camera 518.
— Objectiv-Verschluss 520.
Wünschmann, Kerzengiessmaschine 307.
v. Wuich, Verbrennungstemperatur von Explosivstoffen 153.
Wyss, Bacterien im Wasser 328.

Y.

Young, W. C., organische Substanzen im Trinkwasser 328.

Z.

Zalosiecki, Erdöl und Erdwachs 156.
— Sauerstoffverbindungen im Erdöle 163.
Zauner, Rebenanlagen 243.
Zeitler, Cementöfen 124.
— *J. N.*, Bleiweiss 407.
Zeller, Filtrirmittel 530.
Zenker, Eis- und Kälteerzeugungsmaschine 332.
Zettler, Erregungsflüssigkeit für galv. Battr. 536.
Ziegler, Zellstoffsichter 504.
Zierold, G., Dimethyl-p-amidophenyloxytrichloräthan 418.
Zölffel, Algarobilla 389.
Zürer, Stearinsäure 306.

SACHREGISTER.

A.

Abfälle 383.
Abfüllsterilisator 342.
Abraumsalze, Statistik 95.
Abwässer 323.
— der Zuckerfabrikation 224.
Acetondioxalsäureäther 394.
Acetyläthylenphenylhydrazin 393.
Acetylamidosalol 397.
Acidität der Milch 335.
Ackerboden, Beurteilung 376.
Aconitin 404.
Aethenylnaphtylendiaminsulfosäure 431.
Aethylbenzyl-m-Amidophenol 438.
Aetzalkali 85. 93.
Aetznatron 85.
Akridinfarbstoffe 442.
Alaun, Statistik 101.
Alizarin 476.
Alizarinblau 477. 481.
Alizarinbordeaux 476.
Alizarincyanin 477.
—, Sulfosäuren 478.
Alizarinindigblau 477.
Alkalibestimmung 88. 101.
Alkalicarbonat und Chlor 85.
Alkalimetalle 1.
Alkalische Erden 98.
Alkalität des Wassers 329.
Alkalitätsbestimmung in Zuckersäften 227.
Alkaloide 398.
Alkohol aus Heferückständen 295.
— aus Rüben 280.
—, Bestimmung 290.
Alkohole, höhere 292.
Alkylirung von Azofarbstoffen 460.
Aluminium 2. 510.
Aluminium, Bestimmung 35.
—, Löten 5.
Aluminiumfluorid 3.
Aluminiumgegenstände 375.
Aluminium-Natriumfluorid 3.
Amalgamation 7.
Ameisensäureester 435.
p-Amidoacetanilid-Azofarbstoffe 461.
Amidoalizarinblau 481.
m-Amidobenzaldehyd-p-sulfosäure 415.
Amidobenzoësäure 447.
Amidobenzoësäuren, dreigliedrige Azofarbstoffe 451.
Amidobenzophenon 444.
p-Amidodimethylanilin 474.
p-Amidodinitrodiphenylamin 446.
Amidophenyl 417.
Amidoketone 417.
Amidonaphtoläther 450.
Amidonaphtoldisulfosäuren 430.
Amidonaphtoldisulfosäure, Diazotiren auf der Faser etc. 497.
Amidonaphtolsulfosäure 450.
— B 444.
α-Amidonaphtolsulfosäure B 456.
α-Amido-β-naphtoxylessigsäure 433.
α-Amido-β-naphtoxylessigsäure Azofarbstoffe 454.
m-Amidophenole 439.
p-Amidophenol 512.
o- u. p-Amidophenol, Oxydation 441.
Amidophtalsäuren, Azofarbstoffe 453.
Amidosulfosalicylsäure, dreigliedrige Azofarbstoffe 452.
Ammoniak 97.
— aus Natronsalpeter 97.
— bei Kohle-Destillation 171.
— in der Luft 316.
— im Regenwasser 316.

Ammoniak, schwefelsaures 382.
—, Statistik 98.
Ammoniaksodaverfahren 85.
Ammonit 143.
Amylalkohol 282.
Aneroïdbarometer 531.
Angosturarinde 405.
Anilidoisonaphtylrosindulin 469.
Anilidonaphtochinonanil 471.
Anilinschwarz 498.
Animalisiren der vegetabilischen Faser 485.
Anstrichöle 309.
Anthraknose 245.
Anthranilsäure 398.
Antipyrin 399.
Antiseptica 283.
—, Nachweis im Biere 276.
Antiseptin 385.
Aräometer 540.
Asbestfilter 529.
Aschen als Dünger 382.
Asphalt, Statistik 195.
Atropin 403.
Aufgebevorrichtung f. Schachtöfen 37.
Auramin 443.
Auslauge- und Löseapparat 527.
Auswaschverfahren 221.
Azocarmin 472.
Azofarben auf Küpengrund 497.
Azofarbstoffe, dreigliedrige schwarzfärbende 450.
Azotriphenylmethanfarbstoffe 448.

B.

Backofen 357.
Backpulver 358.
Bacterien 267.
— im Wasser 328.
Bananen 372.
Bariumhydroxyd aus Bariumcarbonat 99.
Basler Blau 467.
Baumwolle 484.
Baumwollbraun 496.
Benzil 440.
Benzinrectification 161.
Benzoylbenzidin 420.
Benzoyl-ψ-tropeïn 404.
Benzyl-α-Naphtylamin 465.
Berberisalkaloïde 402.
Bessemerbirne 42.
Bessemerprocess 41.
Bier 254.
Bier, Statstik 277.
Biergläser 106.
Biertreber 276.
Bierwürze 262.
Bindemittel, hydraulische 129.
Bismarckbraunsulfosäuren 450.
Black-rot-Krankheit der Reben 244.
Blauholz 408.
Bleche 52.
Blei 20.
Blei und Bleierze, Statistik 21.
—, Einwirkung auf Wasser 322.
Bleichen 488. 503.
Bleiglanz 20.
Bleihüttenrauch 20.
Bleikammerprocess 67.
Bleisulfat 407.
Bleiweiss 406. 407.
Bordeaux 478.
Borsäure 374.
Bottichkühlung 285.
Branntweinerzeugung aus Melasse 223.
Braunkohle 182.
Braunkohlen, Statistik 194.
Brennmaterialien, flüssige in Russland 187.
Brenzcatechin 512.
Brikets 183.
Briketpresse 121.
Brisanzgranaten 146.
Brod 357.
Brodgärung 358.
Bromelin 354.
Brom-p-oxybenzoësäure 413.
Bromwasserstoff 62.
Brücken, eiserne 31.
Buchweizen 360.
Bücherschau 543.
Bunsenbrenner 542.
Bunsenflamme 170.
Butter 344.
Buttersäure 394.

C.

Cacao 369.
Calciumbisulfitlauge 503.
Calciumphosphat 379.
Camera 515.
Canaigre 388.
Capillarglasröhren 107.
Carbonisirapparate 488.
Carbonit 148.
Carburation 164.
Carburirtes Glas 175.
Carragheenschleim 522.

Caseïn 339.
Caseïnkitt 522.
Celluloid 139.
Celluloidunterlagen von phot. Films 511.
Cellulose 501.
Celluloselauge 522.
Cement 123.
—, Statistik 133.
Cementiren von Eisen 49.
Cementöfen 124.
Cementplatten 132.
Cementrohre 132.
Cement-Versuchsmaschine 131.
Centrifugal-Entfettungsmaschine 298.
Centrifugal-Sortirmaschine 246.
Centrifugen 524.
Chamberlandkerzen 320.
Chelidonsäure 395.
Chinagras 485.
Chinalizarin 480.
Chinin 401.
Chinoäthylin 401.
Chinolinderivate 400.
Chlor 60. 84.
Chlorbleichflüssigkeiten 491.
Chlormethylalkohol 392.
Chlornatrium im Wein 253.
Chlorophyllin 374.
Chlorphenole 385.
Cholin im Bier 274.
Chrom 28.
Chrombeize 494.
Chromgelb 407.
Chrominbase 475.
Clarine 325.
Cocain 404.
Coffeïn 368. 405.
Coks 185.
Coksofen 185.
Colophonium 509.
Colorimeter 541.
Compressionspumpen für Kälteerzeugung 333.
Concentrationsapparate für Schwefelsäure 65.
Conditorwaaren 363.
Coniin 398.
Conserven 373.
Conservebüchsen 374.
Copale 308.
Copulirmethode 242.
Corydalin 405.
Cradine 355.
Cresylite 144.
Cyan in Gasreinigungsmassen 171.
Cyan im Leuchtgase 173.
Cyanamin 469.
Cyanammonium im Rohgas 170.

D.

Dachsteine 121.
Dämpfapparat 493.
Dampferzeugung i. d. Zuckerfabrik 196.
Dehnungsanzeiger 541.
Dehydromethylphenylpyrazin 400.
Dehydrothiotoluidin 475.
Desinfections-Apparat 386.
Desinfectionsmittel 385.
Destillationsapparat f. Fettsäuren 303.
Dextrin 239.
Diäthyldibenzyldiamidodiphenylmethandisulfosäure 443.
Diamid 411. 412.
Diamidobenzenylamidophenylmercaptan 456.
Diamidobenzhydrol 437.
Diamidocarbazol 434.
Diamidodiphenoxylessigsäure, Azofarbstoffe 458.
Diamidodiphenylmethane 410.
Diamidodiphenylthioharnstoff 418.
Diamidonaphtalin-β-disulfosäure 430.
Diamidonaphtalin-β-disulfosäure, Azofarbstoffe 451.
Diamidosulfobenzid + Oxycarbonsäuren 459.
o-Dianisidin, Azofarbstoffe 457.
Diastase 279.
Diazodiphenylamin + Oxynaphtalinsulfosäuren 449.
Diazosafranine 473.
Diffuseure 204.
Diffusionsmesser 203.
Diffusionsmethode 203.
Digitalin 405.
Dijodguajacol 395.
Dijodthioresorcin 395.
Dimethyl-m-amidokresol 466.
Dimethyl-p-amidophenyloxytrichloräthan 418.
Dimethylcinchonin 402.
Dinitrophenol-m-amidotetraalkyldiamidotriphenylmethan 436.
Dioxybenzoësäure 466.
1-2-Dioxynaphtalin 467.
1-5-Dioxynaphtalin 466.
2-3-Dioxynaphtalin 427.
Dioxynaphtalindisulfosäure S 447.

naphtalinmonosulfosäure 428.
452. 454. 455. 459.
nylnaphtylendiamin 467.
l-Gasreiniger 169.
53.
notenfang 505.
mittel 376.
r, Statistik 387.
nit 143. 148.

E.

ioskop 254.
it 144.
ietalle, Statistik 14.
353.
lbrod 359.
29.
nalyse 33.
id Aluminium, Trennung 35.
id Stahl, directe Gewinnung 44.
bahnen 29.
beize 495.
constructionen 30.
erze 36.
id Eisen, Statistik 55.
legirungen 32.
ssmilch 344.
rische Schweissung 49.
rischer Strom zur Verbesserung
1 Wein 249.
rometallurgischer Apparat 16.
bein, künstliches 135.
beinähnliche Masse 99.
gengerbsäure 389.
llir-Ofen 54.
ytracen 199.
rbung von Wein 253.
haler für Maische 282.
ickeln photogr. 512.
drin 406.
en 359.
ls Maischmaterial 279.
l 156. 303.
Festmachung desselben 303.
Statistik 195.
ldestillation 160.
lrückstände zur Feuerung 188.
achs 156. 180.
, Statistik 28.
, 365.
säure 392.
osivstoffe 135.
Statistik 156.
Verbrennungstemperatur 153.
actionsapparat 298.

F.

Färben 492.
— von Leder 390.
Farbstoffe 406.
—, Statistik 484.
Feigenwein 253. 364.
Fernphotographie 510.
Fettbestimmung 337.
Fette 298. 355.
Statistik 315.
Fettsäuren 300.
der Butter 346.
Feueranzünder 194.
Feuerfeste Magnesiasteine 100.
Feuerungsanlagen 191. 193.
Films 511. 514.
Filter 528.
Filtration 212.
— des Wassers 319.
Firnisse 308.
Fischgift 350.
Fixiren der Photogr. 513.
Flammofen 43.
Flaschenformen 105.
Flaschenhälse 105.
Flaschenhalter 105.
Flavin 410.
Flavo- und Anthrapurpurin 478.
Flecke auf Gelatine-Negativen 512.
Fleischconservirungsmittel 352.
Fleischextracte 353.
Fleischfäulnis 350.
Fleischpökelvorrichtung 351.
Flugstaub 24.
Fluorantimon-Ammoniumsulfat 494.
Fluoride, Einfluss auf Hefe 268.
Fluorscheidung 209.
Fluorverbindungen 383.
Flusseisen 30. 40.
Flusssäure in Stärkefabriken 238.
zur Desinfection 284.
Flussverunreinigung 323.
Formaldehyd 392.
Formmaschinen 45. 121.
Fruchtsäfte 362.
Fuchsin Trisazoverbindung 455.
Fuselölabscheidung 289.
Futtermittel 360.
Futtersteine für Trommelmühlen 112.

G.

Gärspund 248.
Gärung 267.
— der Stärke 240.

Gärungskohlensäure 270.
Gallocyanin aus Sumachtannin 474.
Galvanische Elemente 534.
Gas, Reinigung 168.
Gasanalyse, Apparate zur 35.
Gasbehälter 542.
Gasbrenner 179.
Gasglühlicht 181.
Gaskühler 168.
Gasmesser 174.
Gasometerglocken 173.
Gas-Retorten 164.
Gasretorten-Vorlage 168.
Gasröhren 174.
Gasvolumeter 152.
Gefässhälse 105.
Gefriermaschinen 329.
Gegenstromcondensator 214.
Gelatineabfälle 384.
Gelbholz und Diazoverbindungen, Färben 499.
Generatorgas 176.
Gerbsäuren 398.
Gerbsäure, Klärung von Zuckersäften 209.
Gerbstoff im Wein 253.
Gerbstoffe 388.
—, Statistik 392.
Gerbverfahren 388.
Gerste, Keimversuche 256.
Gerstengummi 274.
Gerstenweiche 255.
Geschosse 145.
Gespinnstfasern 484.
Getreide 357.
Gewürze 370.
Giessen 45.
Giessvorrichtung 47.
Gips, Härten 99.
— in Portland-Cement 131.
Glas 101. 102.
—, Angreifbarkeit 102.
—, Einfluss des Wassers auf 102.
—, gefärbtes 108.
—, Härten 102.
—, Statistik 108.
—, Verzierung 107.
Glasätzungen 515.
Glasgalle 103.
Glasgemälde 108.
Glashäfen, Heizung 189.
Glaspfeife 104.
Glasröhren 107.
Glasschmelzen 103.
Glasur und Verzierung 113.
Glaubersalz, Statistik 90.
Glucose 255.
Glycerin 300.
Glycerinphosphorsäure 285.
Glycocollanilid 414.
Glycocollderivate 393. 414.
Glycolsäure 394.
Gold 6.
Goldamalgamator 6.
Goldsalze, Färben 499.
Granit, imitirter 135.
Graphit, Statistik 195.
Gummischläuche 311.
Guttapercha 309.

H.

Härten 49.
Hafer 357.
Hahn 542.
Halogenalkalien, elektrolytische setzung 82.
Harnuntersuchung 540.
Hartguss 48.
Harze 308.
Hefe 267.
—, Gärung 282.
Hefnerlicht 181.
Heizgas aus Sägespänen 189.
Heizgase 187.
Heizstoffe 182.
—, Statistik 194.
Hellhofit 149.
Herdofen 43.
Hochofenbetrieb 36.
Hohlglaskörper 105.
Holz, spinnbare Fasern 485.
Holzkohle 182.
Holzpulver 501.
Honig 362.
Hopfen 263. 274.
Hopfenextract 263.
Hydrastin 402.
Hydrazincarbonsäuren + Dio säure 461.
Hydrazinsalze 411.
Hydroantipyrin 400.
Hydrosulfit-Indigoküpe 495.
Hydrotypin 515.
Hyoscyamin 403.

I.

Indigo 410. 496.
Indigocarmin, künstl. 483.
Indigosynthese 481.
Indocarmin 471.

Indoïnblau 473.
Indulinfarbstoffe 463.
— aus phenylirten Rosanilinen 465.
Infection des Bieres 264.
Intensivlampen 181.
Invertin 276.
Isoantipyrin 400.
Isochinolin 400.
Isocinchonamin 402.
Isoeugenol 395.
Isolirmassen 538.
Isomaltose 240. 261.
Isonaphtylrosindulin 470.
Isonitro-Stearinsäure 394.
Isotolylrosinduline 473.

J.

Jodophenin 393.
Johannisbrot 522.
Jutefasern 499.

K.

Kälteerzeugung 329.
Käse 349.
Kaffee 367.
Kainit 377.
Kalidünger 380.
Kalisalze 92.
—, Statistik 96.
Kalisalzlager 92.
Kaliumcarbonat 98.
Kalium-Natrium 2.
Kalk, assimilirbare Menge 385.
Kalkbrennofen 98.
Kallitypie 514.
Kaoline und feuerfeste Thone 111.
Kartoffeln 279.
Kartoffelpülpe 237.
Kastenpresse 106.
Kautschuk 308. 309.
Kegelfaltenfilter 212.
Kellerwesen 271.
Kerzen 307.
Kesselblech 31.
Kesselspeisewasser 323.
Ketten aus gepresstem Glas 106.
Kichererbse 361.
Kiesabbrände 40. 64.
Kieselfluorwasserstoffsaure Salze als Beizmittel 494.
Knotenfang 505.
Kobalterze 27.
Kochapparate 213.
Kochsalz 79.
—, elektrolytische Zerlegung 84.
—, Statistik 89.
Kohle, Wertbestimmung 170.
Kohlensäure 75.
— des Weines 253.
— im Bier 262.
Kohlenstoffbestimmung im Eisen 33.
Kohlenstoffziegel 36.
Kohlenwasserstoffe im Leuchtgase 173.
Koji 283.
Kola 372.
Kolanuss 405.
Kornprüfer 272.
Kreatinin 353.
Kresole 385.
Kresoljodide 395.
Krystalleiserzeugung 332.
Krystallisation in Bewegung 218.
Krystallzucker 219.
Kühlapparat 526.
Kühlapparate für Würze 265.
Kugelmühle 128.
— für Amalgamation 7.
Kunst-Steine 133.
Kupfer 14.
— und Kupfererze, Statistik 18.
—, Laugeapparat 17.
Kupfernickelstein 15.

L.

Labgewinnung 349.
Lackfirniss 308.
Lactobutyrometer 338.
Lävosin 273.
Lampen 179.
Lanuginsäure 307.
Leder, Statistik 392.
Lederglättmaschine 390.
Leguminosen 359.
Leim 383. 521.
Leuchtgas aus Petroleum u. Luft 162.
Leuchtstoffe 156.
Lichtempfindlichkeit 509.
Lichtpausen 513.
Lötlegirung 26.
Luftcarburator 175.
Luftpumpen 530.
Lupanin 406.
Lupinen 360.

M.

Macis 371.
Mälzerei 256.
Magazincamera 515. 519.

Magnesia 100.
Magnesiacement 100. 131.
Magnesitsteine 36.
Magnesium 4.
Magnesiumcarbonat 93. 99.
Magnesiumlampen 510.
Mais 360.
Maiskraftmehl 360.
Maischen 280.
Maltodextrine 260.
Maltosebestimmung 275.
Malzdarren 259.
Malzkaffee 368.
Malztennen 257.
Malztrommel 257.
Malzuntersuchung 282.
Malzwein 263. 365.
Mangan 28.
Mangan, Bestimmung 34.
Manganerzlager 35.
Manganstahl 32.
Margarine 348.
Margarintalg 298.
Mattirung 107.
Mehl 357.
Meilerverkohlung 182.
Melasse 223.
Melassenschlempe 223.
Menthol 396.
Messvorrichtung 539.
Metallbeizen 493.
Metallröhren 52.
Metallüberzüge 13. 17. 53.
β-Methylamidocrotonsäureanilid 399.
Methylconiin 398.
Methylindigo 482.
Methylphenacetin 392.
Methylphenylhydrazin 411.
Methylphenylpyrazolcarbonsäure 399.
Milch 334.
Milchglas 103.
Milchglasfabrication 103.
Milchpräparate 340.
Milchsäure 293.
Milchsterilisirungsapparat 340.
Milchvorwärmer 341.
Milchzucker 339.
Mineralöl, Destilliren 187.
Mineralschmieröle 312.
Mineralwasser 317.
Mineralwässer, künstliche 326.
Möhren 372.
Molybdänsesquioxyd 54.
Monamidobenzenylamidophenylmercaptan 456.
Mononitrosodioxynaphtalin 496.
Morphin 401.
Moschus, künstlicher 412
Most 245.
Mühlsteine 127.

N.

Nahrungsmittel 334.
—, Statistik 375.
Napellin 404.
Naphta 159.
Naphtalin in Gas-Rohrleitungen 171.
Naphtalindisulfosäure-β^1-β^4 428.
Naphtene 304.
α-Naphtol zur Zuckerbestimmung 230
α-Naphtolmonosulfosäure 1, 3 427.
Naphtolsulfamidsulfosäuren 446.
α-Naphtolsulfosäuren 424.
β-Naphtolsulfosäuren 426.
α-Naphtylamindisulfosäure 429.
α-Naphtylaminsulfosäuren 421.
β-Naphtylaminsulfosäuren 423.
Naphtylenviolet 451.
α-Naphtyloxaminsäure 431.
Natrium 1.
Natriumcarbonat, Löslichkeit in Kochsalzlösung 88.
Natriumnitrit 88.
Naturgummi 160.
Negativprocess 511.
Nematoden 198.
Nesselfasern 485.
Neublau 468.
Nickel 27.
Nickelkohlenoxyd 27.
Nilblau 465.
Nitramine 445.
Nitrate, Bestimmung 328. 384.
Nitroalizarinblau 481.
Nitrocellulose 136.
Nitro-Fuchsin 436.
Nitroglycerin 142.
Nitrojute 136.
Nitro-α-naphtylamin 431.
Nitro-β-naphtylamine 432.
Nitro-β-naphtylaminsulfosäuren 429
Nitroketone 417.
Nitrooxyazosulfosäuren 419.
p-Nitrophenylhydrazin 412.
Nitrosoäthylbenzylanilinsulfosäure 467.
Nitrosobenzylanilinsulfosäure 467.
Nitroso-β-naphtylamin 496.
Nitroso-β-naphtylaminsulfosäure 432.

Nitrosodioxynaphtalin 428.
Nitrostärke 144.
p-Nitrotoluolsulfosäure + Phenylendiamin 462.

O.

Objective u. Objectiv-Verschlüsse 520.
Oefen aus einem Stück 117.
Oele, fette 298.
Oelfabrikation, Extractionsrückstände 300.
Olivenöl 356.
Orangenwein 365.
Organische Säuren 392.
— Substanzen im Trinkwasser 328.
Orlean 409.
Orseillefarbstoffe 409.
Orthooxydiphenylcarbonsäure 398.
o-Oxäthylanamonoacetylamidochinolin (Analgin) 400.
Oxalsäure 503.
Oxin 353.
p-Oxyamidodiphenyl-Farbstoffe 455.
Oxybenzoësäuren 396.
Oxydiphenyl 416.
Oxyfettsäuren 306.
p-Oxy-m-nitrobenzaldehyd 415.
m-Oxyphenyl-p-tolylamin 441.
Oxysparteïn 406.
Ozon 290.
Ozonröhren 74.

P.

Palmitinsäure 394.
Panoramacamera 519.
Papier, Statistik 508.
Papiererzeugnisse 507.
Papiermaschinen 505.
Papierstoffkocher 503.
Paraffin 180.
Parafuchsin 434.
Parakresol 386.
Pasteurisirungsapparat 271.
Patentblau 436.
Patronen 150.
Pectinsubstanzen der Rübe 232.
Pepsin 354.
Pepton 353.
Pergamentiren 507.
Peronospora 245.
Petroleum 156.
Petroleumgas 178.
Petroleumquellen, neue 159.
Petroleumseifen 304.
Petrolsäuren 304.
Pfeffer 371.
Pflanzenöle, Reinigung 300.
Phenacetin 393.
Phenol 395.
Phenolkampfer 385.
Phenyläther 416.
Phenyläthoxybenzidin 416.
Phenylamido-β-naphtol 429.
p-Phenylendiamin 468.
Phenylrosindulinsulfosäuren 472.
Phosphatdünger 377.
Phosphate der Milch 335.
Phosphor, Bestimmung 33.
Phosphorbilder 514.
Phosphorescenz 542.
Phosphorite 379.
Photochromien 514.
Photographie 509.
Photometrie 181.
Pilze im Rohzucker 233.
Pilze, thermogene Wirkungen 267.
Piperazin 401.
Piperidin 399.
Platin 28.
Polarimeter 275.
Polarisationsrohr 226.
Porcellan 112.
Porcellanfarben, japanische 115.
Portlandcement 129.
Positivprocess 513.
Potasche aus Kalirohsalzen 92.
Potasche aus Melasseschlempekohle 94.
Potasche, Statistik 97.
Preservalin 352.
Presshefefabrikation 293.
Primulin 462. 475.
Proteide in der Milch 334.
Proteinsubstanzen in Rohproducten der Zuckerübe 233.
Pseudocodein 401.
Ptomaïne 406.
Puddelprocess 40.
Pülpefänger 204. 205.
Pulvernitrometer 151.
Pulververbrennung 154.
Purpurinbordeaux 478.
Pyrazolderivate 399.
Pyridinbasen 398.
Pyrogallol u. Amidobenzophenon 443.
Pyronine 442.

Q.

Quecksilber-Luftpumpe 530.
Quercitron 409.
Quickin 386.

R.

Räthit 311.
Raffinations-Industrie, deutsche 220.
Raffinose 231. 234.
Rahm 344.
Rancidität der Butter 346.
Rauchverzehrung 192.
Rauhmaschine 491.
Reactionswärme 61.
Rebe 241.
Rebenfeinde 243.
Reblaus 243.
Rebstockpfahl 242.
Reinhefe 293.
Reisigfütterung 362.
Reisstärke 237.
Rendement des Rohzuckers 228.
Rhodamine 439.
Rieselverdampfapparate 214.
Rodinal 512. 514.
Röstofen 63.
Röstprocess 24.
Röstung, chlorirende 15.
—, sulfatisirende 15.
Roheisen, Entschwefelung 41.
Rohrleitung aus Mannesmann-Röhren 53.
Rohseidenabfälle 488.
Rohzucker, Wertschätzung 229.
Rosanilin-Farbstoffe 437. 441.
Rosindulin 470.
Roste 193.
Rüben, Aufbewahrung 200.
Rübenschädiger 200.
Rübenschnitzel 201.
Rübenschwindsucht 199.
Rübenzuckerfabrikation in Nordamerika u. s. w 197.
Rufigallussäure 479.
Rum 364.
Rundofen 191.
Runkelrüben, Vermehrung auf ungeschlechtlichem Wege 197.
Russ 408.

S.

Safran 371.
Safranine 465. 473.
Saftanalysen 204.
Saftreinigung 207.
Salole 396.
Salophen 397.
Salpeter, Statistik 97.
Salpetersäure 77.
Salpetrige Säure 328.
Salzabdampfpfannen 79.
Salzsäure 61.
Samenrüben, Polarisation 198.
Sandstralgebläse 107.
Saturations-Controlapparat 212.
Saturationssäfte, Schwefelwasserstoffgehalt 210.
Saturationsschlamm 383.
Säuren, organische, des Rübensaft 233.
Sauerstoff 73.
Schaumwein 249.
Scheideverfahren 207.
Schiesspulver, rauchschwaches 140.
Schlacken 39.
Schlackenanalyse 34.
Schlacken-Cemente 130.
Schlammstärke 238.
Schlempe 292.
Schleudermaschinen 222.
Schlichtekocher 490.
Schmelzblöcke aus Kochsalz 80.
Schmelzkegel 117.
Schmelzofen 46.
—, elektrischer 4.
Schmelztiegelformen 117.
Schmiedevorrichtungen 50.
Schmiermittel 312.
Schnitzelmesser 202.
Schnitzelpresse 206.
Schnitzeltrocknung 207.
Schwämme 372.
Schwarzkupfer 15.
Schwarzpulver 135.
Schwefel, Bestimmung 33.
— im Hopfen 274.
—, Statistik 70.
Schwefelammonium 97.
Schwefelkies 69.
— und Schwefelsäure, Statistik 7(
Schwefelkohlenstoff als Antiseptic 284.
Schwefellanolin 300.
Schwefelsäure 64.
— aus Gas-Reinigungsmasse 170.
— im Mineralwasser 329.
Schwefelsäureanhydrid 66.
Schwefelverbrennungsofen 62.
Schweflige Säure als Antiseptic 283.
— — zur Kälteerzeugung 332.
— — zur Rübensaft-Reinigung 2
Schweinefett 355.
Schweinfurtergrün 408.
Schweissen 49.

Scopolamin 404.
Seide 498.
—, künstliche 486.
Seife 300.
Seifenformkasten 307.
Senf 362.
Sengvorrichtung 489.
Siemens-Martin-Process 42.
Silber 6.
Silberraffinirung 12.
Silbersalze 509.
Silberspiegel 107.
Siliciumbestimmung 33.
Soda 81.
— aus Kalirohsalzen 92.
—, Statistik 91.
Sodarückstände 86.
Sophorin 406.
Sorel-Cement 131.
Sorghum-Zucker 235.
Speck 351.
Speiseeis 329.
Spirituosen 363.
Spiritus 279.
—, Destillation desselben 286.
—, Statistik 295.
Sprengel'sche Explosivstoffe 148.
Sprenggelatine 143.
Sprengstoffe 150.
Stabilitäts-Prüfungsapparat 152.
Stachys tuberifera 361.
Stärke 237.
—, Statistik 240.
Stärkegummi 239.
Stärkezucker 239.
Stahl 40.
Stalldünger 380.
Stearinsäure aus Oelsäure 306.
— aus rohen Fettsäuren 300.
Steinkohle 185.
Steinkohlen, Statistik 194.
Steinkohlenbrikets 186.
Steinkohlengas 163.
Steinsalz, Statistik 89.
Sterilisation des Wassers 319.
Sterilisiren von Bier 271.
Sterilisirungsapparat 341.
Sterilisirungsgefässe 374.
Sternanis 372.
Stickstoffbestimmung in Pulvern 150.
Stickstoffdünger 380.
Stickstoffphosphatdünger 382.
Stickstoffwasserstoffverbindungen 155.
Strontiumcarbonat 99.
Strychnin 403.

T.

Talg- u. Wabenschmelzapparat 298.
Tannin 388. 397.
Taschenfilter 212.
Teerdestillation auf Gaswerken 170.
Teeröle als Brennmaterial 188.
Temperaturmelder 533.
Tempern 48.
Tetramethyldiamidobenzhydrol 411.
Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan 410.
Tetramethyl-m-phenylendiamin und Phtalsäureanhydrid 439.
Tetraoxyanthrachinon 476.
Tetrazodianisol, Azofarbstoffe 458.
Tetrazodiphenoläther u. Dioxynaphtalinmonosulfosäuren 497.
Thee 365.
Thermo-elektrische Säulen 537.
Thermolactometer 337.
Thermometer 531.
Thermometerglas 102.
Thiobenzanilid 420.
Thionylamine 410.
Thiosulfatprocess für Silberextraction 8.
Thio-p-toluidine, Sulfosäuren 462.
Thioxylidinsulfosäure 462.
Thomasmehl 377.
Thomasprocess 42.
Thon, Untersuchung 109.
Thonwaaren 109.
—, Statistik 122.
Titrirapparat 540.
Titrir- und Saturationscontrolapparat 227.
p-Toluolsulfosäuren 413.
Tolyl-β-naphtylaminmonosulfosäuren 432.
Tomaten 372.
Torf 182.
Torfmull 183.
Torpedos 146.
Tran, Ausschmelzen dess. 298.
Traubensäure 394.
Triäthylsulfonmethylmethan 398.
Triamidotri-o-tolylcarbinol 435.
Triglyceride aromat. Säuren 306.
Trinitrokresol 144.
Trinitrotoluol 144.
Trockenelemente 537.
Trockentürme 123.
Trockenvorrichtungen 118. 255. 522.
Tropin 404.
Typhusbacillen im Wasser 319.

U.

Ukambin 405.
Ultramarin 408.
Undichtigkeitsprüfer für Gasleitungen 174.

V.

Vacuumverdampfapparat 527.
Ventilspund 272.
Verbleien 53.
Verblendsteine 119.
Vercokung 185.
Verdampfapparate 213.
Vernickeln 27.
Verstärken der Photographie 513.
Verzinnen 53.
Vitriole, Statistik 71.
Vormaischapparat 281.
Vorwärmer in Zuckerfabriken 207.

W.

Waagen 538.
Wachholderbeerbranntwein 365.
Wärmemesser für Darrgut 260.
Wärmeregler 532.
Wässerung der Milch 339.
Waffen- und Sprengtechnik 145.
Walzwerke 51.
Wandgetäfelplatten 135.
Wasser 316.
—, Bestimmung in Rohzucker 228.
—, Reinigung desselben 319.
—, Untersuchung desselben 327.
— zum Brauen 254.
Wasserbinden der Stärke 274.
Wasserentlüfter 330.
Wassergas 176. 190.
Wassergasapparate 177.
Wasserstoff 72.
Wasserstoffsuperoxyd 491.
Wasserzeichen 506.
Wasserzersetzungsapparat 72.
Wein 241.
—, Statistik 252. 254.
Weinbestandteile 250.
Weinhefe 247.
Weissblechabfälle 26.
Weizenproben 273.
Werkblei, Entsilberung 13.
Wetterlampen 106.
Whisky 364.
Winderhitzung 39.
Wismut, salicylsaures 397.
Wolfram 34.
Wolle 488.
Wurzelbrand 199.

X.

Xanthochelidonsäureäther 394.

Z.

Zellstoff 501.
Zellstoff-Sichter 504.
Zerkleinerungs-Apparat 280.
— — für Rübenschnitzel 206.
Zerstäuber für flüssige Brennstoffe 189.
Zeugdruckmaschinen 493.
Ziegel 117.
Ziegelabschneider 121.
Ziegelbrennöfen 117.
Ziegelpresse 118.
Zimmt 371.
Zimmtsäure-Guajacolester 396.
Zink 22.
— und Zinkerze, Statistik 25
Zinkdestillröfen 23.
Zinkographie 515.
Zinksulfid 24.
Zinn 26.
—, Statistik 26.
Zinn-Natrium 2.
Zucker 196.
—, Statistik 235.
—, Untersuchungsmethoden 225.
Zuckerbestimmung, oxydimetrische 231.
Zuckerrohr 234.
Zuckersäfte, Verkochen derselben 217.
Zünder, elektrische 149.
Zündhölzer 155.

PATENT-REGISTER.

Name	Gegenstand	S.
imetalle, Magnesium u. Aluminium.		
Electric Construction Corporation	elektr. Schmelzofen	4
Grabau	Alkalimetall	1
Great Western Aluminium Smelting and Refining Co.	Aluminium	3
van Oldruitenborgh	Aluminium	3
Castner	Alkalimetalle	1
Rietz & Herold	Aluminium u. Magnesium	4
Grätzel von Grätz	Leichtmetalle	3
Brogowski	Natrium und Aluminium	1
Diehl	Aluminium	3
Gold und Silber.		
Crawford	Kugelmühle für Amalgamation	7
Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt	Entsilberung von Werkblei	13
Dunsmore Bohm	Gold und Silber aufnassem Wege, Apparat	7
Smuts	Goldamalgamator	6
Honold	Entsilberung des Werkbleis	13
Falk	Metallüberzüge	13
Kupfer.		
Stahl	chlorir. Röstung	15
Höpfner	elektrometallurgischer Apparat	16
Vivian	reines Kupfer	15
Perino	Kupfer-Laugeappar.	17
Wyckoff Cummins	Ausglühen v. Kupfer	15
Joray	Metallüberzüge	17
Höhn	Hintergiessen von galvanischen Niederschlägen	18
Blei.		
Grützner u. Köhler	Bleihüttenrauch	20
Zink.		
Grützner u. Köhler	Condensation der Zinkdämpfe	23
Krause	Flugstaub	24
Minor	Rösten von Zinkblende	24
Hawel	Zinkdestilliröfen	22
Lange u. Kossmann	Zinksulfit	24
Grützner u. Köhler	Zinkdestillirofen	24
Palm	Zinkdestillirmuffeln	23

Pat.-No.	Name	Gegenstand	S.
Zinn.			
56241	Stöckel	Löt-Legirung	26
56713	Bertsch & Harmsen	Entzinnen v. Weissblechabfällen	26
Nickel und Kobalt, Mangan, Chrom, Platin.			
57320	Mond	Nickel	27
57637	„	Vernickeln	27
Eisen.			
55549	Cummins	Tempern von Eisen	49
55610	Kilmer Manufacturing Company	Stahwalzwerk	51
55707	Schönwälder	Siemens - Martin-Process	42
55718	Ambler	Giessen	46
55884	Schüssler	Giessvorrichtung	47
55940	Beiler	Giessformen	46
55994	Grusonwerk	Formmaschine	46
56041	Burger und Mannheimer	dichte Güsse	48
56177	Defert	Drahtwalzwerk	53
56181	Versen	Bessemerbirnen-Boden	42
56195	Adams	Ofen für Eisengewinnung	45
56205	Herbertz	Schmelzofen mit Dampfstral	46
56276	Fowler	Röhren - Biegevorrichtung	52
56386	Lührmann	Verladen flüssiger Schlacke	39
56395	Gink	Windlöcher an Bessemer-Birnen	42
56545	Annener Gussstahlwerk	Walzwerk	51
56663	Sommer	Emaillir-Ofen	54
56665	Rogers und Player	Ueberziehen von Metall	53
56681	Knight u. Higgins	Presse	50
56720	Haswell	Patina	54
56721	Wood	Granaten	49
56772	Stein	Erzschlacken	44
56773	Claus	Reduciren v. Eisenoxyd	52
56778	Lanz-Girod	Decoration a. Stahlwaaren	54
57099	Gutensohn	Schwarzblech	52
57112	Bayles	Schweissen	49
57113	Dey	Drahthaspel	52
57164	Lührmann	Aufgebevorrichtg. für Schachöfen	37
57307	Nenniger	Beschicken von Schmelzöfen	38

Pat.-No.	Name	Gegenstand	S.
57410	Benda	Blattmetall	53
57416	Simpson	Schweissen von Röhren	52
57417	Slawianoff	dichte Güsse	48
57437	M. Mannesmann	Walzen	51
57599	Kersten	Dampfhammer	50
57604	Grüner	Schmiedeherd	50
57656	Pieper	Walzwerk	51
57672	Mountain	Draht	52
57680	Johns u. Purchase	Ueberziehen von Metall	53
57691	Brown	Hochofenbeschickungsapparat	38
57699	Bollmann	Kernformmaschine	46
57700	Vogel	Formkasten	46
57729	Bates	Cementiren von Eisen	49
57768	Lébédeff	Ofen für Eisengewinnung	45
57880	Comes und Hyde	Härten	49
57886	Carbon Iron Comp.	Erzeugung v. Eisen	44
57887	Langer	Härten	49
58141	R. Mannesmann	Eisenbahnschienen	52
58163	Wüstenhöfer	Röhren	52
58236	Malin	Schmiedemaschine	50
58358	Bott	Geschützrohre	48
58393	Harkort	Hohle Roststäbe	52
58410	R. Mannesmann	Röhren	52
58737	Thompson	Schweissen	49
58752	Riemer	Röhren	52
58756	Pieper	damascirte Stäbe	55
58762	M. Mannesmann	Röhren	52
58796	Bryan	Schlacke	40
58804	Mac Intire	Stahl	41
58908	Taussig	Schmelzen im luftverdünnten Raume	48
58934	Wallani	Formverfahren	46
58938	R. Mannesmann	Eisenbahnschinen	52
58975	Gutensohn	Verzinnen von Schwarzblech	53
59052	M. Mannesmann	Form- und Walzverfahren	55
59116	Horgan	Verbleien	51
59152	Matteson	Aufwinden v. Draht	53
59265	Hinsdale	dichte Flusseisenblöcke	52
59295	R. Mannesmann	Mischen flüssiger Metalle	40
59349	Morgan	Glühkästen	47
59352	Marble u. Simons	Walzwerk für Kugeln	52
59356	Fairbairn	Walzwerk	51
59359	Hammesfahr	Abkühlen von Metallgegenständen	51
59372	Gesellsch. f. Stahlindustrie	Walzen	48
59694	Norton u. Adcock	Metallröhren	51
59715	Höper	Gussstücke	52
59727	Reuther	Formpresse	46
59772	Versen	Schnellhammer	48
59930	Siemens	Flammofen	45
60019	Dango & Dienenthal	Windform	50
60056	Bollmann	Kernformmaschine	43
60057	Nell	Formen	38
60078	Carbon Iron Company	Hochgekohlt Eisen	46
60085	Davies Brothers & Co.	Verzinken v	46
60177	R. und M. Mannesmann	Hohlschiene	46
60204	Badische Maschinenfabrik und Eisengiesserei	Formmaschi	46
60265	Danton	Ofen für Gewinnun Eisen	46
60309	Haenel	Drahtwalzw	46
60311	Fricker	Ausglühen v	46
60403	Pearson	Schmiedepr	46
60406	Claus	Reduciren v. Oxyd	46
60408	Brownhill	Rohrwerksti	46
60427	Zilch	Kernformen	46
60727	S. Meyer jr.	Decorirung Eisenwaa	46
60769	Weber	Formmaschi	46
60818	Ritter	elektr. Schw	46
60955	R. Mannesmann jr.	Hohlschiene	46
61040		Hohlschwell	46
61062	Georgs-Marien-Bergwerks- und Hütten-Verein	Kiesabbränd	46
61486	Turk	Drahtwalzw	46
61491	Thomas	Bleche, Rei	46
61610	Sturgeon	dichte Güss	46

Chlor und Salzsäure.

57122	Donald	Chlor	46
58413	Wimpf	Condensatio für Salzsi	46
59556	Remmert	Reactionswi beim Cl fahren u.	46

Schwefelsäure.

57118	Léon	rauchende felsäure	46
57761	Lange u. Kossmann	Zinksulfit	46
58511	Neuerburg	Schwefelsäu centratio	46
61043	Rhenania	Muffelofen Rösten	46
61062	Georgs-Marien-Bergwerks- u. Hütten-verein	Kiesabbränd	46
61321	Négrier	Concentriru Schwefels	46
61331	Fabriques de Produits chimiques de Thann & de Mulhouse (Scheurer-Kestner)	Schwefelsäu centratio	46
61752	Webb	Concentrati Schwefels	46
62216	Fish	Schwefelver nungsofe	46

Wasserstoff, Sauerstoff, Ozon, säure, Salpetersäure.

55062	Jägenhorst	Wasserstoff	46
56794	Jackson	Gasentwick apparat	46
56980	Kortüm	Gefäss für mirte Ga	46

Pat.-No.	Name	Gegenstand	S.
82	Delmard	Wasserzersetzungsapparat	72
99	Fabrik Griesheim	Salpetersäure	77
32	Brins's Oxygen-Company	Vorrichtung zum Wechseln d. Richtung eines Gasstroms	73
4	Bowman	Sauerstoff	74
5	Siemens & Halske	Ozonröhren	74
7	Jägenhorst	Wasserstoff	73
0	Knoop	Kohlensäure	75
0		Kohlensäure	75
9	Fahrig	Ozon	75
8	Luhmann	Kohlensäure aus Alkalicarbonat	76
1	Parkinson	Sauerstoff	73
4	Erouard	Salpetersäure	77

Soda.

0	Raynand	Soda und Chlor	84
2	Leith	Sodarückstände	86
0	Marx	elektrolytische Zersetzung der Halogenalkalien	82
7	National Salt and Chemical Company	Verdampfen von Soole	80
9	Soda Improvements Company	Aetzalkali	85
7	Vivian und Bell	Ammoniaksoda	85
8	Bartsch & Harmsen	Natriumnitrit	88
7	Fischer	Trockenapparat für Kochsalz	80
5	Riekmann	Kochsalz	84
4	Vincent	Schmelzblöcke aus Kochsalz	80
1	Farnham Maxwell Lyte	Alkalicarbonat und Chlor	85
9	Wilson	Austragevorrichtung für Salzabdampfpfannen	79

Kalisalze.

07	Chemische Fabrik Buckau	Soda, Potasche etc.	92
21	Salzbergwerk Neu-Stassfurt	Magnesiumcarbonat	93
26	Dupré	Kaliumcarbonat	93

Ammoniak.

54	Baudoin u. Delort	Ammoniak	97

Alkalische Erden.

245	de Pont	elfenbeinähnliche Masse	99
763	Lehmann	Gipsgegenstände härten	99
373	Hulwa	Kalkbrennofen	98
264	Salzbergwerk Neu-Stassfurt	Magnesia	100
381	Später	Magnesiumcarbonat	99
908	Höndorff, Becker & Co.	Bariumhydroxyd	99
037	Hulwa	Kalkbrennofen	99
243	Karnasch	feuerfeste Magnesiasteine	100

Glas.

091	Grosse	gefärbtes Glas	108
218	Gehring	Schmelzüberzug	108
259	Rylands	T-Stücke	107

Pat.-No.	Name	Gegenstand	S.
56260	Drautz	Silberspiegel	107
56261	Leng	Flaschenhälse	105
56283	Niver	Glas-Pfeife	104
56664	Eberhardt & Jäger	Capillarglasröhren	107
56674	Friedrich	Flaschenmundstücke	104
56796	Reich & Co.	Mattirung	107
57580	Hilde	Hohlglaskörper	105
57688	Washington	Flaschenformen	105
57693	Appert	Glasröhren	107
57746	Reich & Co.	Zeichnungen auf Glas	107
57870	Dillmann	Glasgemälde	108
57968	Thümler	Ketten aus gepresstem Glas	106
57969	Phillips	Gefässhälse	105
58078	Grösche	Cylinder	106
58961	Hilde	Hohlglaskörper	105
58967	Guttmann	Sandstralgebläse	107
61042	Thomas	Glasgalle	103
61048	Lindner & Sohn	Kastenpresse	106
61151	Walter	Biergläser	106
61164	Müller	Flaschenhalter	105
61375	Epstein	Filterrohre, Reinigung bei Glasschmelzen	103
61777	Kempner	Milchglas	103

Thonwaaren.

53738	Gutsmuths	Ziegelabschneider	121
55801	Kawalewski	Schachtöfen	117
55951	Czerny	Hydraul. Trockenpresse	120
55969	Welger	Ziegelabschneider	121
56106	Bongartz	Ziegelpresse	119
56169	Müller	Ringöfen	118
56172	Apriani	Brennofen	118
56237	Dechert	Trockenschleifmaschine	116
56280	Wiederer & Co.	Facettenschleifmaschine	116
56504	Kuhnert & Co.	Ziegelabschneider	121
56572	Neuerburg	Ersatz von plastischem Thon	111
56912	Werner	Formstücke aus Beton	122
56914	Knickerbocker	Ziegelpresse	119
56917	Croy	Verblendsteine	119
56937	Schönau	Gewindelöcher	117
57644	Ilmenauer Porcellanfabrik	Verzierungen auf Thonwaaren	116
57686	Erfurth	Ziegelbrennöfen	117
57705	Dalphin	Schmelzmalerei auf Emailgrund	115
57845	Heinze	Doppelpresse	118
57867	Seidel	Brennofen	118
57967	Winkler	Ringöfen	118
57999	Heylandt, Ungnade und Hedrich	Handziegelpresse	118
58023	Holzmann	Trockenvorrichtung an Ringöfen	118
58028	Gräfe	Dachsteine	121
58120	Bossardt	gepresste Formsteine	121
58128	Trenk	Schneckenpresse	121
58269	Forcher v. Ainbach	Verzierungen auf Steinflächen	116
58592	Fröhlich	Kacheln	121
58780	Diesler Maring u. Hubalek	Schlagstempelpresse	118

Pat.-No.	Name	Gegenstand	S.
58940	Chapman	Vorrichtung zum Giessen	116
59678	Emmericher Maschinenfabrik u. Eisengiesserei v. Gülpen, Lensing und v. Gimborn	Besanden d. Thonstranges . . .	121
59713	Stauber	Briketpresse . . .	121
60999	Hentschel	Röhrenpressen . .	121
61001	Schmidheiny . .	Thonstränge, Zusammenbacken .	121
61041	West	Formmaschine . .	121
61070	Claus	Email	115
61196	Wildsteiner Thon- und Chamotte-waarenfabrik, Engelhardt, Graf Wolkenstein . .	Ziegelpressen . .	121
61267	Röhr & Sohn . .	Schmelztiegelformen	117
61300	Stehlick	Ziegelschlagmasch.	119
61405	Dietrich	Ziegelabschneider	121
61416	Salomon	Oefen	117

Cement.

51349	Halle'sche Maschinenfabrik und Eisengiesserei .	Schüttelsiebe . .	128
55335	Brandes	Kugelmühle . . .	128
55709	Kawalewski und du Pasquier . . .	Rost	126
55801	Kawalewski und du Pasquier . . .	Aufgaben v. Brennstoff bei Schachtöfen	126
56163	Ehmke	Kugelmühle . . .	128
56391	Printz	Sorel-Cement . .	131
56687	Fichtner	Cement-Oefen . .	124
57198	Smidth	Trockentürme . .	123
57996	Bittinger	Staubsammler . .	128
58372	Lucke	Cementplatten . .	132
58373	Hulwa	Brennen v. Dolomit und Magnesit .	126
58630	Sauerbrey . . .	Schleudermühle .	128
58798	Guthmann . . .	continuirl. Schachtofen	126
59234	Fr. Siemens . . .	Zwillingsschachtofen	127
61124	Kaemmnitz . . .	Form für Cementgüsse	132
61318	Engel	Cementrohre . .	132
61415	Rheiner Maschinenfabrik Windhoff & Co.	Mühlsteinschärfmaschine . . .	128
61425	Fichtner	Brennen von Portland-Cement .	127
62723	Fichtner	Cement-Ofen . .	125

Künstliche Steine.

55919	Hofmann	poröse Steine . .	134
55952	Kirschbaum und Schnitzer . . .	Ersatzmasse für Lagermetall . .	135
56057	May	künstliche Steine .	134
56192	Groeger	Wandgetäfelplatten	135
56568	Lippert u. Sohn .	Kunststeine mit Glasoberfläche .	135
57682	Gesner	wetterbeständ. Steine	134
58796	Bryan	Schlacke	135
60781	Schleuning . . .	künstliche Steine .	134
61061	Georgs-Marien-Bergwerks- u. Hütten-Verein	Presssteine aus Kiesabbränden . .	134
61062	Georgs-Marien-Bergwerks- u. Hütten-Verein	Presssteine aus K abbränden	
61239	Grote	künstliche Ste	
61264	Wernaer	imitirter Grani	

Explosivstoffe.

55900	Lundgren . . .	Zündholz-Schn füllmaschine	
56173	Huch u. Arlow .	Zündholz-Ein maschine .	
56202	Ochse	Patronen . .	
56330	Passburg	Vacuumtrocke parat . .	
56408	Ward u. Gregory .	elektrische Zü	
56655	de Chardonnet . .	Nitrocellulose	
56657	Laubsch u. Kubisch	Streichhölzer	
56946	Güttler	Schmelzmasse	
57399	Pieper	gekörnte Nitr lulose . .	
57404	Ward u. Gregory .	Sprengstoff .	
57427	Anderson	rauchloses Sch pulver . .	
57711	Actiengesellschaft Dynamit Nobel .	Nitrostärke .	
57732	v. Brank	rauchschwache Pulver- . .	
57819	v. Markhof . . .	Geschoss . .	
58085	Norres	Zündvorrichtu	
58374	Ward u. Gregory .	elektrische Zü	
58379	Westendarp und Pieper	Schiesspulver	
58381	Sudenburger Maschinenfabrik u. Eisengiesserei .	Nitrir- u. Troc apparat . .	
58682	v. Dahmen . . .	rauchloser Sp stoff . . .	
59929	Mowbray	Nitrocellulose	
60540	Wolff	Tunkrahmen	
60595	Mowbray . , . .	Nitriren . .	
60677	Pohl	Tunkrahmen	
61044	de Coetlogon . .	Celluloid . .	
61462	Fairfax	plastische Ma	
62744	Rosenkötter . . .	Zündhölzer .	

Leuchtstoffe.

55795	Leddin u. Mächler	Gaslampen .	
55898	Wynne und Morison	Gasmesser .	
55908	Frechette und Dupuis	Gasbrenner .	
56151	Schirmer, Richter & Co.	Gasdruckregle	
56156	Goede	Hahnregulirvo richtung .	
56341	Corswant	Gaslaternen .	
56394	Farrell	Gasanzündevo richtung .	
56399	Lührig, Yeadon und Adgie . .	rotirende Reto	
56400	Jerzmanowski . .	Leuchtgas	
56403	Silbermann . . .	Schlagfeuerzei	
56482	Coze	Betorten-Besc ung . . .	
56513	Stock	Gasdruckregle	
56808	Grimme, Natalis & Cie.	Oeldampfbren	
56877	Foster	Leuchtkraft .	

Name	Gegenstand	S.
Bandsept	Intensivlampen	181
Suhr	Regenerativlampe	179
Chandler	Retorten-Beschickungsvorrichtung	166
Passmann	Leuchtgas aus Petroleum u. Luft	162
Köst	Magnesiumlicht	181
Baumann	Gashahnschliesser	179
Blumhardt	Füllvorrichtung	166
Frederick	Luftcarburator	176
Suckow & Co.	Dopp.-Gasreiniger	169
Bolz u. Lühming	Leucht- u. Heizgas	167
Tayler	Gasmesser	174
Morris und van Vestraut	Retorte, Ladung	164
Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Actiengesellsch.	Tassenheizung	173
Webb	Reservoir für Gasbeleuchtungsapparate	179
Hargreaves, Scranton und Porter	Luftcarburator	175
Nungesser	Undichtigkeitsprüfer	174
Duisburger Maschinenbau-Act.-Gesellsch. vorm. Bechem & Keetman	Entleeren der Gasretorten	166
Thomas	Brenner	179
Clamon	Gasglühlichtlampe	181
Pfeifer	Gasbehälterglocken	174
Eitle	Gasretortenlademaschine	165
Stringfellow	carburirte Luft	179
Sanford	Gas aus Steinöl	178
Price	Gasofen-Vorlage	168
Drory	Retorten-Füllvorrichtung	165
Engel	Gasdruckregler	180
William	Leuchtgas	167
Williams	carburirtes Leuchtgas	176
Thomas	Windschutzvorrichtung	179
Sennett und Lavender	Argendbrenner	179
Fr. Siemens u. Co.	Gasmesser	174
R. Mannesmann	Leuchtgas	167
Hardt	Gaskühler	168
Ostrauer Mineralöl-Raffinerie Max Böhm u. Co.	Vorwärmer	161
Duisburger Maschinenbau-Act.-Gesellsch. vorm. Bechem & Keetman	Gasretorten	166
Ledig	Gaswaschapparat	169
Pintsch	Gasglühlicht	181
Klönne	Gasometerglocken	173
André	Gasretorten - Vorlage	168
Hickenlooper	Gasretorten	167
Schirm	Magnesiumlicht	181
Paquelin	Carburator	176
Wilder	Oelgas	179

Heizstoffe.

Pat.-No.	Name	Gegenstand	S.
53552	Dewar und Redwood	Destilliren von Mineralöl	187
55932	Grätzer	Kohlenpresse	185
55984	Edgar	Heizapparat	192
55997	Schmidt	Dampfstralgebläse	190
56124	Thost	Roststäbe	193
56189	Hörenz	Zugregler	194
56221	Propfe	Kammerapparat	187
56222			
56488	Kleist	Coksofen	185
56492	Gebr. Burgdorf	Braunkohlen	184
56742	Nenninger	Rauchgase	193
56774	Neuerburg	Feuerrost	191
56793	Eckardt	Steinkohlenbrikets	186
56910	Blanchard	Feuerungsanlage	192
57026	Waters	Rostöfen	191
57412	von Langer	Wassergas	190
57461	Gröndal	Heizgas	189
57638	Eckardt	Steinkohlenbrikets	186
58030	Hausen	Torfstechmaschine	183
58684	Küpper	Trockentürme	185
58695	Wilson u. Welsh	Erdölfeuerung	189
58708	Bowing	Kohlenabfälle	186
58782	Schütze	Briketpressen	184
58808	Huckendick und Lefelmann	Meilerverkohlung	182
58811	Fallnicht & Co.	Wagenwalze	184
58812	Alexandre	Coks	186
59009	Honigmann	Feuerung	192
59237	Challeton	Torfbrikets	184
59455	Soetje und Kahl	Torfmull	183
59508	Swift	Feuerungsanlage	192
59635	Kleist	Coks-Ofen	185
59640	Gerard	Torfbrikets	183
59893	The Economic Gas and Coke Company	Vercokung	185
60511	de Strens	Feuerung	191
60520	Lefelmann	Holzgase	182
60539	Bartels	Treppenrost	193
61034	Standard Coal and Fuel Co.	Brennstoffe	186
61035			
61036			
61060	Chambaud	Brikets	184
61119	Mac Clure & Co.	Presskohlen	184
61270	Apel	Roststäbe	193
61303	Sahlfeldt	Feueranzünder	194
61394	Fraser und Chapman	Feuerungsanlage	193
61306	Schwager	Rundofen	191
61796	Gartmann	Rauchverzehrung	192
62017	Otto	Feuerung	192

Zucker.

55797	Gaunt u. Capp	Speisevorrichtung	217
56110	Bergreen	Schnitzelpresse	206
56267	Bergreen	Zuckerrohr-Schneidemaschine	235
56364	Schwager	Kegelfaltenfilter	212
56415	Grasshof	Schleudermaschinen	222
56466	Pechnik, Bögel u. Stein	Wasserstoffsuperoxyd	210
56557	Bergreen	Rübenschnitzelmesser	232

Pat.-No.	Name	Gegenstand	S.
56717	Sangerhäuser Actien-Maschinenfabrik u. Eisengiesserei	Schnitzelmaschine	235
56867	Wulff	Verkochen von Zuckersäften	217
56886	Fischer	Verdampfapparat	217
56889	Hansen	Verdampfapparat	217
57049	Bartel's Söhne	schweflige Säure	216
57056	Swoboda	Taschenfilter	212
57119	Lambert	Verdampfapparat	216
57305	Langen & Hundhausen	Verdampf- u. Destillirapparat	217
57342	Vibrans	Aufbewahrung von Rüben	200
57494	Greiner	Verdämpfap arat	214
57503	Schulze	Schnitzelfänger	207
57608	Watson und Robertson	Verdampfapparat	217
57867	Mik	Pülpefänger	205
57916	Napravil	Etagen-Fachfilter	213
57995	May	Formen von Zucker-Füllmasse	222
58037	Greiner	Verdampfapparat	214
58070	Drost u. Schulz	Krystallzucker	220
58191	Steffen	Auswaschverfahren	219
58222	Gregor u. Svorcik	Verdampfapparat	216
58237	Rassmus	Schnitzelmesser	202
58378	Höndorf, Becker & Co.	Bariumsaccharat	209
58391	Zimmermann	Kochkläre	219
58418	Leblanc	Walzenpresse	235
58422	Weiss	Wellenrahmen-Filter	213
58430	Eggers	Heizrohr	216
58498	Rassmus	Schnitzelmesser	202
58599	Schwager	Oberflächen-Verdampfer	216
58828	Duncan	Melassen-Verfeinerung	224
58911	Neide	Rübenschnitzel	203
58911	Neide	Rübenschnitzel-Zerkleinerungsapparat	206
59115	Kuthe	Zucker aus Füllmasse	219
59182	Heffter	Gerbsäure	209
59446	Lillie	Verdampfapparat	215
59462	Hillebrand	Schnitzelmaschine	203
59468	Pieper	Dextrin	222
59518	Sellars	Schleudermaschine	223
59626	Romigueres	Zuckersäfte	209
59699	Kuffner	Pülpefänger	204
59834	Rassmus	Diffuseure	204
59847	Demmin	Schleudermaschinen	223
59863	Cammerer	Polarisationsapparat	226
59867	Breitfeld, Danek & Co.	Verschlussvorrichtung	217
60397	Forstreuter	Pülpefänger	205
60441	Schwager	Gegenstromcondensator	214
60778	Grape	Waschen von Krystallen	222
60780	Herold	Batterie-Verdampfapparat	216
60934	Merker	Centrifuge	223
61074	Rassmus	Doppelschnitzelmesser	202
61075			
61147	Lehmann u. Klauss	Reinigung von Zuckermasse	220
61148	Barwig	Melasse-Entzuckerungsverfahren	224
61260	Theisen	Verdampfap	
61261	Bergreen	Rübenschnit messer	
61268	Watson und Robertson	Verdampfap	
61275	Schröder	Rieselverda apparat	
61392	Lanke u. Huch	Anwärmevor	
61456	Lake	Verdampfap	
61705	Labérie	Vorwärmer	
62093	Rassmus	Saturations-Apparat	
62185	Pröber	Schleuderm	
62307	Riedinger	Saturation	
62338	Rüscher	Raffiniren	
62382	Paetow	Reinigung zucker	

Stärke und Dextrin.

55868	Bergé	Stärkegum
56558	Brackebusch	Kartoffelpi
61659	Büttner u. Meyer	Siebappara

Wein.

56977	Jüngling	Centrifugal maschin
58157	Bendel, Hahn und Löwe	Weinbeha
59792	Bremm	Kelterpres
60351	Walfard	Hefeabsat
60370	Schenk	Gärspund
60404	Castanos und López de Lara	Extractio
61384	Böner	Rebstockp
61562	Aufrecht	Apparat wärmen
61994	Lieberich	Glockenfil

Bier.

55589	Röpke	Bierzapfh
55590	Moser und Elb	Flaschenv
55724	Scholz	Fassreinig
55800	Wiggin	Wendeapp
55867	Maschinenbau-Anstalt Humboldt	Kühlschiff
55874	Hirschler	Malzdarre
56104	Koch	Wärmeme Darrgut
56316	Kaemnitz	Berieselu apparat
56332	Jensen	Trocken tung
56362	Campen	Taocken parat
56396	Arnemann	Pichmasc
56511	Kauffmann	Darrapara
56609	Heinsdorf	Kornprüf
56614	Craddock	Malzberei parat
56803	Hasdentenfel	Schraubs
56829	Enzinger	Flaschens schine
56926	Brenneke	Bierkühle
56972	Fehmel	Fasswascl
56979	Schäfer	Entpichm
57001	Richter	Pasteuris parat
57011	Hoz	Hefe-Auf Reinigu rat

	Name	Gegenstand	S.
)	Klein. Schanzlin und Becker . .	Kühlapparat . .	267
	Blank	Bierkühlapparat .	266
	Langen und Hundhausen . . .	Kühlapparat . .	265
	Frost	Fasspichmaschinen	272
	Sauer	Malzwein	263
	Müller	Treberhackmaschine	264
	Nagel	Fasswaschmaschine	272
	Maschinenfabrik Grevenbroich .	Apparat zum Kühlen etc. . . .	266
	Meurer	Malztennen . . .	257
	Strassburger Maschinenfabrik vorm. G. Kolb .	Weich-, Mälzungs- u. Darrapparat .	258
	Schallmo	Malzentkeim-, Putz- u. Polirmaschine	259
	Hammer	Flaschenverschluss	272
	F. Siemens . . .	Flaschenverschluss	272
	Bollmann . . .	Tennenmälzerei .	258
	Grob & Co. . . .	Kühlapparat . .	266
	Rack	Spülvorrichtung .	263
	Bergmüller . . .	Gersten-Weiche .	255
	Steingröver . . .	Apparat zur Fertigstellung v. Bier .	263
	Hirschler	Wendeapparat .	258
	Herder	Waschmaschine .	272
	Pieper	Malztrommel . .	257
	Schneider . . .	Sterilisiren von Bier	271
	Foelsing	Hopfenextract . .	263
	Flower u. Cousins	Einfüllen von Hopfen	263
	Voelckner und Simony	Tennenmälzerei .	258
	Eckardt	Kühlapparat . .	266
	Kisslinger . . .	Ventilspund . . .	272
	Kyll	Kühlapparat . . .	265
	Keidel u. Schöne	Fassreinigung . .	272
	Reinhard	Braupfannen . .	263
	Rothenbücher . .	Bierklärung . .	271
	Freundlich . . .	Abdampf	263

Spiritus.

	Société Générale de Maltose . . .	Flusssäure . . .	292
	Münch	Vormaischer . .	281
	Hasbrouck . . .	Sauerstoff	290
	Bohm	Siebapparat . . .	295
	Meyer	Vormaischapparat	281
	Haeck	Destillation . . .	286
	Bergh	Schleuderapparat .	295
	Bolton	Destillircolonne .	287
	Fung u. Balogh .	Glycerinphosphorsäure	285
	Hradil	Hefenbildung . .	285
	Mechanical Sprit Maturing Syndicate	Reifmachen von Branntwein . .	290
	Barbet	Kühlapparat . . .	288
	Bandholtz . . .	Rectification . .	286
	Burkhardt u. Schüle	Destillir- und Rectificirapparat .	286
	Giegold	Heferückstände .	295
	Giegold	Hefewaschwasser .	295
	Schulz	Zerkleinerungsapparat	280
	Ilges	Fuselölabscheidung	289

Pat.-No.	Name	Gegenstand	S.
60490	Paalzow	Maischdestillircolonne	288
60538	Prollius u. Zeidler	Siebmaschine . .	295
60878	Hampel	Entschaler für Maische . . .	282
61183	Reckzeh	Zerkleinerung . .	279
61328	v. Sigmond . . .	Presshefe	294
61590	Heutschel . . .	Rotirende Rohrspirale	282

Fette, Seifen, ätherische Oele u. Harze.

56491	Seibels	Schwefellanolin .	300
56582	Köllner	Reinigungsapparat	312
56689	Schmahl	Farbenbindemittel	312
56866	Hirzel	Extractionsapparat	298
56975	Oesterreichische Seifensieder-Gewerks-Gesellschaft	Colonnencondensator	301
57197	Sommer	Anstrichöle . . .	309
57275	Wild	Margarintalg . .	298
57317	Nördlinger . . .	Extractionsrückstände	300
57473	Wünschmann . .	Kerzengiess-Maschine	307
58005	Scherb	Seife	305
58008	Möller	Tran	298
58396	Fritsch	Triglyceride aromatischer Säuren	306
58544	Heckmann . . .	Stearinsäure . . .	300
58919	Slama	Destillations-Apparat	302
58959	Nördlinger . . .	Pflanzenöle . . .	300
58988	Société des Parfums naturels de Cannes	Extraction . . .	299
59331	Farjasse	Kautschukgegenstände	311
59500	Barton	Gummischläuche .	311
59557	Schönfeld . .	Seifenformkasten .	307
59563	Lommatzsch . .	Centrifugal-Entfettungsmaschine .	298
59603	Doelle	Kerzen	307
59610	Seiffert	Talg- und Wabenschmelzapparat .	298
60162	Heyl	Isolirmasse . . .	309
60579	Schmitz u. Toenges	Oxyfettsäuren . .	306
60656	Meissl	Lackfirniss . . .	308
61329	Bergé und de Roubaix	Verseifung . . .	302
61332	Graeger	Seifensieden . . .	303
61462	Fairfax	plastische Massen	311
61896	Keinke	Giessform . . .	307
61961	Gomess	Entschwefelung .	311
62328	Möhlau	Lanuginsäure . .	307
62407	Zürer	Stearinsäure . .	306

Wasser.

55727	Fabig u. Catterfeld	Mineralwasser . .	327
55928	Oerter u. Kernaul	Mineralwasser . .	326
55979	Stern	Mineralwasser . .	326
56045	Pelzer	Filter	321
56130	Wallmann . . .	Kälteerzeugungsmaschine . . .	330
56203	Schou	Kühlrohrleitung .	331
56661	Century Ice Machine Co.	Kälteerzeugungsmaschine . .	331
56800	Chinnery, Bostock und Grant . .	Füllvorrichtung .	327
56858	Hartung	Dreiwegehahn . .	328

Pat.-No.	Name	Gegenstand	S.
56880	Mackay	Compressionspumpe	333
56907	Vereinigte Pomm. Eisengiesserei u. Hallesche Maschinenbau-Anstalt	Flüssigkeits-Einspritzventil	333
57056	Swoboda	Taschenfilter	320
57058	John Patten Manufacturing Comp.	Vacuum-Pumpe	331
57075	Hardy	Kälteerzeugungsmaschine	331
57082	Desrumaux	Abwässerreinigung	324
57157	Roth	Wasserentlüfter	330
57335	Petzold	Brausemischungen	327
57609	André	Drillingscompressor	333
58206	Hölken	Kesselspeisewasser	325
58355	Santurio	Filterreinigung	321
58421	Mac Donald	Mineralwasser	326
58458	Knoop	Mineralwasser	327
58522	Neubecker	Oelabführungsapparat	334
58524	Wiedemann	Gefriermaschine	329
58552	Landgraf	Abwässer	324
58748	Haenel	Compressionspumpe	334
58800	Osenbrück	Stopfbüchsen	334
58829	Société Rouart frères & Co.	Sterilisirung	320
58915	Wood	Eismaschine	329
59097	Gillmann	Schmiervorrichtung	334
59106	Riehm	Kältemaschine	332
59687	Breyer	Asbest	320
59977	Gesellschaft für Linde's Eismaschinen	Compressionsprocess	332
60232	Société Geneste Herscher & Co.	Sterilisirapparat	319
60279	Lesser	Speiseeis	329
60282	Riegelmann	Steuerung für Expansionscylinder	333
60363	Erny u. Subers	Kältemaschine	331
60368	Gesellschaft für Linde's Eismaschinen	Krystalleiserzeugung	332
60416	Marris	Kesselstein	323
60559	Arkuszewski	Wasserbehandlung	322
60894	Schünemann und Hildebrandt	Kaltluftmaschine	333
61025	Dervaux	Abwässerreinigung	324
61029	„	Abwässerreinigung	324
61254	Piefke	Wasserreinigung	322
61255			
61259	Fleischer	Gegenstromkältebildner	330
61381	Piefke	Wasserreinigung	321
62035	Zenker	Kälteerzeugungsmaschine	332

Nahrungsmittel.

55936	Bock	Conservebüchsen	374
56154	Société Geneste Herscher & Co.	Sterilisirgefäss	374
56215	Schramm u. Chechong	Dauerbrod	358
56460	Aîné	Labgewinnung	349
56508	Gronwald u. Oehlmann	Sterilisirungsappar.	341
56510	Gronwald u. Oehlmann	Verschluss f. Sterilisirungsgefässe	374
56561	Pahl u. Ingwersen	Conservebüchse	375
56982	Weigelt	Kraftfutter	360

Pat.-No.	Name	Gegenstand
57152	Salenius	Butterschleude
57210	Salomon	Röstapparat
57321	Rumford Chemical Works	Backpulver
57350	Fey	Pökelvorrichtu
57524	Soxhlet	Milchsterilisir apparat
57598	Haseloff u. Hitzemann	Kolapulver
57655	Stiegel	Kunstwaben
57809	Hahr	Transport vo Fischen
57940	Lenski	Backofen
57964	Bauer u. Gyiketta	Conservirungs
58161	Sauer	Malzwein
58437	Tobias u. Fischer	Entfettung des cao's
58639	Fraser	Sterilisirung
58683	Gronwald, Oehlmann u. Neuhaus	Abfüllsterilisa
58931	Deutsche Continental-Gas-Gesellsch.	Backofen
58996	Mosquera-Julia Food Co.	Bromelin
58997	Dierks u. Möllmann	Milchwärmeap
59151	Brock	Milchvorwärm
59630	Kramer	Kaffeebohnen
59817	Salenius	Butterschleude
60239	Dahm	Eiweissmilch
60246	Schreyer	Fleisch-Kühlrä
60431	Kühnemann und Winter	Hülsenfrüchte
60696	Arens	Kaffeetrockenv richtung
60968	Nörlöw	Butterschleude
61448	Rohrbeck	Sterilisirung
61471	Tüchsen	Kühlen der Bi

Düngemittel, Abfälle, Desinfect

55802	Spiegel	Düngerstreums schine
55836	Rohrbeck	Desinfectionsa
57842	v. Heyden Nachf.	Kresole
58925	Simpson	Calciumphospl
59109	List	Düngerstreums schine
59320	Raspe	Desinfectionsm
59959	Glaser	Phosphorite
61448	Rohrbeck	Desinfectionsa

Gerbstoffe.

55977	Flesch	Lederglättmasc
56729	Potelunn & Cie.	Leder
56783	Freudenberg	Schleifen von der
56948	Pieper	elektr. Strom b Gerben
57325	Pujos	Gerbverfahren
57389	Martin	Leder
57425	Knorre	Düngemittel
57576	Rotté	Lederstreckma schine
57590	Skucek u. Jelen	Lederfärbmasc
57714	Knabe	Färben von L
58040	Kopp	Leder
59721	Starck & Co.	Gerbverfahren
59957	Knorre	Düngemittel

Name	Gegenstand	S.
Hartmann u. Thomson	Lederfalzmaschine	390
Barton	Lederabfälle	392
Groth	Gerbverfahren	389
Deninger	Waschmaschine für Felle	390
Huillard	Klären von Gerbextracten	388
Organische Säuren.		
Philips	Acetyläthylphenylhydrazin	393
Michaelis	Acetyläthylenphenylhydrazin	393
Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co.	Methylphenacetin	392
"	"	393
Mercklin u. Lösekann	Chlormethylalkohol	392
Riedel	Tannin	397
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning	Acetondioxalsäureäther	394
Haarmann u. Reimer	Isoeugenol	395
M. von Nencki und F. von Heyden Nachfolger	Salole	396
Dr. F. von Heyden Nachfolger	Menthol-Carbonate etc.	396
Riedel	Jodophenin	393
Lange	Dijodthioresorcin	395
Majert	Glycocollderivate	393
Hähle	gebromte p-Oxybenzoësäuren	396
Dr. F. von Heyden Nachfolger	Orthooxydiphenylcarbonsäure	398
Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co.	jodirte Phenole	395
Rohrmann	Essigsäure	392
Dr. F. von Heyden Nachfolger	Eugenolcarbonat etc.	396
Knoll & Co.	Zimmtsäure-Guajacolester	396
Ernert	Salol	397
Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co.	Acetylamidosalol	397
Alkaloide.		
Böhringer & Söhne	Dehydromethylphenylpyrazin	400
Freund und Söhne	Hydrastin u. Narcotin	402
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning	Methylphenylpyrazolcarbonsäure	399
Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering	Piperazin	401
Vis	o-Oxäthylana-monoacetylamidochinolin	400
Chemische Fabrik auf Actien vorm. E. Schering	Piperazin	401

Pat.-No.	Name	Gegenstand	S.
61794	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning	Acetylamidophenylmethylpyrazolon	399
62006	"	Phenyldimethylpyrazolidon	400
Farbstoffe.			
56517	Bischoff	Bleiweiss	406
56689	Schmahl	Leimersatz	408
57007	Cassella & Co.	Amidonaphtolsulfosäure B u. Farbstoffe	444
57023	Immerheiser	Nitro-β-naphtylaminsulfosäuren	429
57095	Dahl & Co.	Dehydrothiololuidin Sulfosäure + Tetrazodiphenyl	462
57114	"	Dioxynaphtalinmonosulfosäure	428
57151	Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co.	Benzil u. m-Amidophenole	440
57166	"	Tetrazodiphenoläth. + Dioxynaphtalinmonosulfos. S	459
57167	Société anon. des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis	Indulin aus Diamidoazooxybenzol	464
57278	Eichfelder u. Winkelmann	Russ	408
57331	Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co.	Tetrazodiphenyl + 1 Salicylsäure + 1 α-Naphtylamin- + 1 α-Naphtolmonosulfosäure etc.	457
57370	Clayton Aniline Co.	Tolyl-β-naphtylaminmonosulfos.	432
57391	Lange	Toluolsulfosäuren	413
57429	Oehler	p-Amidoacetanilid + 1 m-Phenylendiamin	461
57444	Actiengesellschaft für Anilinfabrikation	Tetrazodianisol + 1 α-Naphtylamin + 2 Naphtolsulfosäure	458
57453	Kern und Sandoz	Gallocyanin und o-Toluidin etc.	474
57459	Durand, Huguenin & Co.	Gallocyanin u. Monomethylamin etc.	474
57491	Hirsch	Nitro-β-Naphtylamine	432
57525	Badische Anilin- u. Sodafabrik	2-3-Dioxynaphtalin	427
57545	"	o-Dianisidin + α-Naphtolmonosulfosäure (1-3)	457
57547	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning	Nitrosanilindimethyl u. 1-5- Dioxynaphtalin bezw. 1-2-Tetrazoxydinaphtyl	466
57557	Remy, Erhardt & Co.	Monoamidobenzenylamidophenylmercaptan, Azofarbstoffe	456
57559	Farbwerke Griesheim a. M. (Wm. Noetzel & Co.)	Induline aus phenylirten Rosanilinen	465

Pat.-No.	Name	Gegenstand	S.
57612	Bedford	Apparat f. Orseillefarbstoffe	409
57856	Badische Anilin- u. Sodafabrik	Naphtolsulfamidsulfosäure	427
57857	Cassella & Co.	γ-Amidonaphtolsulfosäure, Azofarbstoffe	456
57907	Badische Anilin- u. Sodafabrik	δ- und ζ-Naphtolsulfamidsulfosäuren, Azofarbstoffe	446
57910	"	1, 3- α-Naphtolmonosulfosäure	427
57912	Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co.	Diphenyl + 2 α-Naphtylamin + 1-8-Dioxynaphtalinsulfosäure S	455
57938	Badische Anilin- u. Sodafabrik	Nitrosodimethylanilin u. Dioxybenzoësäure	466
57942	Lange	Aethenylnaphtylendiaminsulfosäure	431
57944	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning	Methylphenyl-Hydrazin	411
57963	"	Thiobenzanilid	420
58001	Hirsch	Phenyläther	416
58035	Larrony	Bleioxyd	407
58069	Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co.	Hydrazincarbonsäuren + Dioxyweinsäure	461
58072	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning	Diamidodiphenylmethane	410
58160	Société anonyme des Matières colorantes et Produits chimiques de St. Denis	gelbe Disazofarbstoffe	449
58165	Täuber	Diamidocarbazol	434
58197	Badische Anilin- u. Sodafabrik	Sulfosäuren d. Phenylrosindulins	472
58198	"	Tetramethyldiamidobenzhydrol	411
58204	Farbwerk Griesheim a. M. (Wm. Noetzel & Co.)	Diamidodiphenylthioharnstoff	418
58227	Lange	α-Nitro-α-naphtyloxaminsäure	431
58271	Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co.	diazotirte Amidobenzoësäure und Salicylsäure etc.	447
58276	Badische Anilin- u. Sodafabrik	Homologe d. Indigo	482
58277	"	Auramine	443
58295	Hirsch	Oxydiamidotriphenyl	416
58306	Cassella & Co.	dreigliedr. Amidonaphtoläther-Azofarbstoffe	450
58345	Farbwerke Griesheim a. M. (Wm. Noetzel & Co.)	Nitrosodimethylanilin u. prim. Amine	465
58352	Cassella & Co.	α-Amidonaphtolsulfosäure B, Azofarbstoffe	456
58360	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning	Nitro- und Amidoketone	417
58363	Durand, Huguenin & Co.	Nitrosodimethylanilin u. Dinaphtylenaminsulfosäu	
58371	"	Chinondichlorimid u. Diphenaphtylendia	
58415	Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co.	Amidophtalsäu Azofarbstoffe	
58480	"	Nitro- u. Am Alizarinbord	
58483	"	Diamidobenzhy Phenole	
58505	Actiengesellsch. für Anilin-Fabrikation	Benzidin + 1α phtylaminsu säure + 2 N thionsäure	
58572	Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co.	Azotriphenyla thanfarbstof	
58573	"	"	
58574	"	"	
58576	Leonhardt & Co.	Nitrosodimeth anilin + Di nylnaphtyle amin Sulfu	
58601	Badische Anilin- u. Sodafabrik	Rosindulin - T sulfosäure	
58614	"	α-Amido-β-na xylessigsäu	
58618	Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co.	Dioxynaphtali sulfosäure S, stoffe	
58621	"	Tetrazodiphet 1 Salicylsäu α-Naphtyla	
58641	Remy, Erhardt & Co.	Diamidobenz amidophen captan Azof	
58657	Oehler	Bismarckbrau fosäur. Azof	
58688	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning	Diazodipheny + Oxynaph sulfosäuren	
58689	Gesellschaft für chem. Industrie	Pyrogallol u. dobenzoph	
58699	Cassella & Co.	Sulfanilsäure Naphtylami Amidonaph sulfosäure	
58751	Curtius und Jay	Hydrazinsalz	
58779	Curtius	Ultramarin	
58788	Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co.	Diamidodiph methanfarb	
58868	Badische Anilin- u. Sodafabrik	α-Amido-β-na xylessigsäur farbstoffe	
58893	"	Fuchsin diaz. licylsäure	
58955	Leonhardt & Co.	Tetramethylc dodioxydip methan	
58969	Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co.	Diamidobenz drole u. K wasserstoff	
59003	Leonhardt & Co.	Pyronine	
59034	Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co.	Nitrosoäthylt anilinsulfo u. Resorcin 1-2-Dioxyna	

Name	Gegenstand	S.
Michaelis . . .	Thionylamine . .	410
Cassella & Co. . .	Nitrosodimethylanilin u. alkylirte m-Diamine . .	468
Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co. .	Amidobenzoësäuren dreigliedr. Azofarbstoffe . . .	451
"	Neublau u. Ammoniak	468
Majert	Glycocollderivate .	414
Kern und Sandoz	Gallocyanin und β-Naphtylamin .	474
Nietzki	Paraamidodinitrodiphenylamin, Azofarbstoffe .	446
Hoffmann . . .	Induline aus α-Naphtol . . .	464
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning . . .	Dioxynaphtalindisulfosäure + Diazoverbindungen	460
Leonhardt & Co. .	Akridinfarbstoffe .	442
Peters	Indulinsulfosäure (Indocarmin) .	471
Badische Anilin- u. Sodafabrik .	Nitrosodimethylanilin u. p-Phenylendiamin . .	468
Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning . . .	Nitroalizarinblau u. Amidoalizarinblau	481
Cassella & Co. . .	Benzylirung von Azofarbstoffen .	460
Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co. .	gemischte Hydrazinfarbstoffe . .	461
Soc. Anon. des Matières Colorantes et Chimiques de St. Denis . . .	Nitrofuchsin . .	436
Badische Anilin- u. Sodafabrik .	Diamid	412
"	Indulin aus (1·8)-Naphtylendiamin	471
Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co. .	Nitroso-Dioxynaphtalin	428
Geigy	p-Nitrotoluolsulfosäure + Phenylendiamin . . .	462
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning . . .	Triamidotri-o-tolylcarbinol . .	435
Geigy & Co. . .	Diäthyldibenzyldiamidodiphenylmethandisulfosäure	443
Actiengesellsch. für Anilinfabrikation	Tetrazodiphenyl + β-Naphtoldisulfosäure + Oxycarbonsäureäther	460
Badische Anilin- u. Sodafabrik . .	alkylirte Amidobenzophenone u. Dioxynaphtalin etc	444
Majert	Glycocollderivate .	414
Actiengesellsch. für Anilinfabrikation	Oxydation von o- u. p-Amidophenol	441
Badische Anilin- u. Sodafabrik . .	Benzylalkyl-m-amidophenole und Phtalsäureanhydrid	438

Pat.-No.	Name	Gegenstand	S.
60077	Erdmann	p-Oxy-m-nitrobenzaldehyd . . .	415
60103	Kalle & Co. .	Phenylamido - β-naphtol . . .	429
60120	"	Nitroso-β-naphtylaminsulfosäure .	432
60152	Farbwerk Griesheim a. M. (Wm. Noetzel & Co)	Diamidodiphenylthioharnstoff .	419
60332	Soc. anon. des Matières colorantes et Produits chimiques de St. Denis	Benzoylbenzidin .	420
60373	Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co. .	p-Oxyamidodiphenyl Farbstoffe .	455
60426	Dahl & Co. . . .	Induline	463
60440	Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co. .	Amidosulfosalicylsäure dreigliedr. Azofarbstoff . .	452
60494	"	Diaz. Amidocarbonsäuren u. Dioxynaphtalinmonosulfosäure S etc.	448
60500	"	Amidocarbonsäuren u. Dioxybenzoësäure	448
60505	Gerber & Co. . .	Farbstoff aus Tetramethyldiamidodiphenylmethan .	443
60606	Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co. .	Diamidobenzhydrole u. Nitrophenole . . .	438
60637	Haehle	Brom-p-oxybenzoesäure	413
60748	Hirsch	Indulin + Benzidin	464
60777	Badische Anilin- u. Sodafabrik . .	δ-Naphtolsulfamidsulfosäure Farbstoffe	446
60855	Farbenfabr. vorm Fr. Bayer & Co. .	hydroxylirte Alizarinderivate, Alizarinbordeaux .	476
60921	Actiengesellsch. für Anilinfabrication	Tolidin + 1 α - Naphtylamin + 2 Naphtolsulfosäure	458
60922	Badische Anilin- u. Sodafabrik . .	Indulin aus Benzyl-α-Naphtylamin .	465
60961	Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning . . .	Oxydation von Patentblau . .	436
60053	Badische Anilin- u. Sodafabrik . .	Diämidodiphenoxylessigsäure, Azofarbstoff . .	458
61146	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning . . .	Parafuchsin . . .	434
61174	Cassella & Co. .	Diamidonaphtalin-β-disulfosäure .	430
61202	"	α-Naphtylamin Azofarbstoffe dreigliedrige schwarzfärbende . . .	450
61204	Kalle & Co. . .	Chrominbase .	475
61237	Zeitler	Bleiweiss	407
61326	Gesellschaft f. Chemische Industrie	Diamidobenzophenon u. Pyrogallol	444
61478	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning . . .	Oxydation von Patentblau . . .	436

Pat.-No.	Name	Gegenstand	S.
61504	Hirsch	Oxydation des p-Amidodimethylanilins	475
61551	Zierold	Dimethyl-p-amidophenyloxytrichloräthan	418
61571	Täuber	Nitrooxyazoverbindungen	419
61662	Witt	Cyanamin	469
61690	Majert	Sulfo-Rhodamine	439
61692	Badische Anilin- u. Sodafabrik	Disazosafranine u. Naphtole	473
61707	Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co.	R + α-Naphtylamin + Dioxynaphtalinmonosulfos. S	454
61711	Badische Anilin- u. Sodafabrik	Homologe d. Indigo	482
61712	"	"	482
61730	Baum	$\beta^1\beta^4$-Naphtalindisulfosäure	428
61742	Dahl & Co.	Thioxylidinsulfosäure + 1-Salicylsäure	462
61815	Société anon. des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis	Amidotriphenylmethanderivate	435
61826	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning	Diamidosulfobenzid + Oxycarbonsäur.	459
61843	Erdmann	Amidobenzaldehyd-p-sulfosäure	415
61867	Majert	Tetramethyl-m-phenylendiamin und Phtalsäureanhydr.	439
61919	Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co.	Alizarinbordeaux und Ammoniak	477
61947	"	Tetrazodiphenyl + Dioxynaphtalinsulfosäure S + R	459
61949	"	Tetrazodiphenyl + 1 Kresolcarbonsäure + 1 α-Naphtylamin + 1 α-Naphtolmonosulfosäure etc.	457
61950	"	Sulfuriren d. Farbstoffe D. P. 57331 und 61949.	458
62003	"	Amido-p-oxybenzoësäure dreigl. Azofarbstoffe	453
62004	Chem. Fabrik auf Actien vorm. E. Schering	p-Nitrophenylhydrazin	412
62018	Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co.	Alizarincyanin	477
62019	"	Alizarincyanin G	479
62075	Cassella & Co.	Naphtylenviolet-Azofarbstoffe	451
62132	Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co.	Amidosulfosalicylsäure, dreigliedr. Azofarbstoffe	452
62133	"	"	453
62134	"	"	453
62151	Nietzki	Dinitroamidophenylxylylamin-Azofarbstoffe	453 / 446
62174	Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co.	Nitrosobenzyl sulfosäure sorcin	
62179	Kalle & Co.	Anilidoisonap rosindulin	
62180	Erdmann	p-Chlor-m-Ni benzaldehy	
62191	Badische Anilin- u. Sodafabrik	o-Tolylrosind Sulfosäuren lylrosinduli Sulfosäuren	
62192	"	p-Tolylrosind Sulfosäuren	
62194	Collin und Paisley	Gallocyanin Sumachtan	
62289	Badische Anilin- u. Sodafabrik	Amidonaphto fosäuren	
62309	Hirsch	Amidodiphen	
62339	Cassella & Co.	Rosanilin-Far	
62352	Poirrier	Nitramine Az stoffe, Redu	
62362	Baur	künstl. Mosch	
62367	Leonhardt & Co.	Nitrosodimet anilin u. m-Amidoph	
62368	Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co.	Amidonaphto fosäure	
62504	"	Flavo- und A purpurin deaux	
62505	"	Alizarincyani fosäuren	
62506	"	Purpurinbord	
62531	"	Rufigallussäu Bordeaux	
62539	Badische Anilin- u. Sodafabrik	Rosanilinfarb aus m-Meth phenyl-p-t amin etc.	
62574	Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co.	m-Amidophe Aldehyde	
62634	Kalle & Co.	α-Naphtylam sulfosäure	
62659	Actiengesellschaft für Anilinfabrikation	Tetrazodiphe β-Naphtol- nosulfosäu Naphthion	
62703	Orth	Alizarinblau	
62932	Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co.	Amidosulfob säure, Azo	
63026	Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning	Dinitrophen amidotetra diamidotri methan	
63081	Leonhardt & Co.	Pyronine	
63104	Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co.	α-Naphtylam Amido-β-n äther, Azo	
63218	"	künstl. Indi min	
63260	Badische Anilin- u. Sodafabrik	Rosanilinfarb aus m-Me phenyl-p-t amin etc.	
63309	"	Homologe d.	

Name	Gegenstand	S.
innstfasern, Färberei u. Druckerei.		
Kellner	Bleichen mittelst Elektricität	488
Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co.	Azofarben aus Diamidodiphenoläthern. Behandlung der Ausfärbungen m. Kupfersalzen	497
Grosselin	Rauhmaschine	491
Koblenzer	Färben von Garn	492
Lehner	künstliche Fäden	487
Rumsch & Hammer	Muldenpresse	490
Fischer	Schleudermaschinen	489
de Chardonnet	Spinnen künstlich. Seide	486
Laesecke	Maserirung	493
Graemiger u. Gen.	Garn	489
Robertson u. Black	Nesselfasern	485
Bellerstein	Carbonisirapparate	488
Beyer	Rohseidenabfälle	488
Gebauer	Hydraul. Walzenmangel	490
Thies und Cleff	Anilinschwarz	498
Repenning	Breitwaschmaschine	490
Marchetti u. Crossley	Bedrucken von Garnen	493
Lettré	elektrisch. Sengvorrichtung	489
Hasslacher	Fluorantimon-Ammoniumsulfat	494
Boles u. Gen.	Glättmaschine	491
Vignon u. Cassella	Animalisiren d. vegetabilisch. Faser	485
Kahle	Färben von Garn	492
Rotten	Hydrosulfit-Indigoküpe	495
Kalle & Co.	Metallbeizen	493
George	Wolle	488
Bedford	Färben mit Gelbholz und Diazoverbindungen	499
Lehner	künstliche Seide	486
Nürnberger	Färben von Garn	492
Leonhardt & Co.	Färben mit Mononitroso-Dioxynaphtalin	496
Cassella & Co.	Behandlung von Baumwollbraunfärbungen	496
Kalle & Co.	Färben mit Nitroso-β-Naphtylamin	496
Drogge	Dämpfapparat	493
Orbach	Walzendruckmaschine	493
Lussiez	Färben von Garn	492
Mc. Nicol u. Bernheimer	Zeugdruckmaschine	493
Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co.	Amidonaphtoldisulfosäure, Diazotiren auf der Faser etc.	497
Thies und Herzig	Entfetten v. Baumwolle	485
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning	Azofarben auf Küpengrund	497
Hahlo	Waschen etc. von Textilstoffen	489

Pat.-No.	Name	Gegenstand	S.
60292	Franken	Gasfeuerwagen	489
60302	Keats	Garnhalter	491
60433	Blaye	Chinagras	485
60602	Schulze	Fixiren von Webwaaren	490
60653	Mitscherlich	Holz, spinnbare Fasern	485
60721	Maistre und Campagne	Wiedergewinnung von Indigo	496
61087	Kayser u. Schulz	Seide, Beizung mit Gerbstoff	498
61100	Starke	Schlichtekocher	490
61240	Mommer & Co.	Waschen v. Spulen	490
61251	Miller	Wasserdichtmachen von Geweben	490
61282	Decock	Färben von Garnsträhnen	492
61668	Mahieu	Bleichen von Garn	488
61708	Stepanow	Bleichen durch Elektrolyse	489
61908	Cochran	Baumwolle	484
62092	Pohlenz und Borchardt	Speckglanz von Kammgarn	490
	Papier.		
51619	Kellner	Bleichen v. Papierstoff	503
52062	Kaiser	Trockeneinrichtung	507
57190	Müller	Schneidmaschinen für Papier	507
57194	Currier	Rührwerk	505
57235	Graf Henckel v. Donnersmarck	Verteiler f. Flüssigkeiten	505
57538	Robein	brauner Holzstoff	501
57593	Kellner	baumwollartige u. leinenartige Faserstoffe	502
57595	Theuerkorn	Holzschleifmaschin.	500
57685	Eichhorn	Papiermaschine	506
57692	Setz	Schneidemaschine für Papier	507
57889	Mitscherlich	Holzpulver	501
58617	Speidel	Centrifugal-Pappentrockner	507
58933	Kaiser	Trockeneinrichtung	507
59117	Beckmann	Papier mit Gewebeeinlage	508
59218	Kellner	Bleichen von Faserstoffen	503
59473	Hoesch u. Krause	farb. Wasserzeichen	507
59477	Fritzsch	Holzschleifmasch.	500
59485	Lenz	wasserdicht. Papier	507
59526	Juel und Ryan	Schleudereinricht.	504
59590	Kellner	baumwollartige u. leinenartige Faserstoffe	502
59592	Brulé	Kalander	507
59619	Rosenhauer	Holzschleifmaschin.	500
69667	Foster	Knotenfang	505
59830	Oncken	Holzzellstoff	502
59922	Bellamy	Marmoriren von Papier	507
60024	Fischer u. Liska	Papiermaschine	506
60106	Christy	Pergamentiren von Papier	507
60189	Ziegler	Zellstoff-Sichter	504
60233	Liefschütz, Börnstein u. Chemisch. Fabrik Grünau	Zellstoff und Oxalsäure	503

Pat.-No.	Name	Gegenstand	S.
60616	Kellner	Zellstoff mittelst elektr. Stromes	501
61285	Wandel	Drehknotenfang	505
61713	Debie	Papier	507
61877	Setz	Rechen für Papierstoff	505
62052	Drautz	Wasserzeichen auf gesprenk. Papier	506
62053	"	Papier für Wertzeichen etc.	506
62463	Bache-Wiig und Drewsen	Calciumbisulfitlauge	508
62629	Wagner	Bleiauskleidung d. Papierstoffkochers	503
63180	Wolf	Tränken von Holzstoff	502

Photographie.

55342	Meyer	Objectivverschluss	520
55452	Wünsche	"	520
55519	Lumière	Camera	517
55653	Luce	"	517
55660	Pinkernelle	"	519
56109	Zeiss	Doppelobjectiv	520
56503	Greene	Seriencamera	519
56505	Kuhse	Magnesiumlampe	510
56515	Dedreux	Panorama-Camera	519
56573	Rebikow	Agar-Agar-Lösung	512
56606	Green, Cross und Bevan	Copirverfahren	514
56697	Whitney	Camera	519
56707	Wier	Magazincamera	519
56895	Selwig	Objectiv-Verschluss	521
56923	Schneider	"	521
57133	Kohlrausch	Serien-Apparat	519
57137	Krügener	Wechselvorrichtung in Camera	517
57138	Wünsche	Magazincamera	518
57159	Bernitt	Platte für Photographie	511
57161	Krügener	Camera	517
57432	Stirn	Stereoskopcamera	515
57433	Moh	Blitzlampen	511
57532	Stein	Camera	517
57581	Wandrowsky	"	517
57970	Köst	Blitzlampen	511
58024	Planchon	Films	511
58091	Silbergleit	Entwickelungsschale	512
58097	Schippang & Wehenkel	Objectivverschluss	520
58158	Staehle	Magazincamera	518
58164	Dickinson	"	516
58166	Donisthorpe u. Croft	Augenblicksbilder	521
58167	Toby	Camera	516
58183	Krügener	"	518
58310	Düssel	Entwickelungsapparat	513
58311	Engelhorn	Wechselkasten	518
58313	Haake & Albers	Zählvorrichtung an Cameras	518
58578	Priester	Magazincamera	518
58613	Bernitt	Photographie-Automat	521
58632	Stein	Magazincamera	515
58749	Schreiner	Wechselcassette	519
58825	Habel	Magnesiumlampe	510
58866	Engelhorn	Entwickelungsapparat	513
58870	Ickeli	Geheimcamera	
58874	Sanders	"	
59267	Eastman Company	Films	
59271	Grundlach	Doppelobjectiv	
59282	Ramspeck u. Knoblich	Blitzlampen	
59302	The Automatic Photograph Co.	Photographie-Automat	
59384	Tschiersky	Wechselcassette	
59390	Reitzner	Camera	
59392	Gaedicke	Emulsionsgiesser	
59394	Kessler	Objectivverschluss	
59743	"	"	
59749	Wynkoop u. Kemp	Copirapparat	
59752	Zopf	Objectivverschluss	
59820	Prött	Lichtpausen	
60174	Andresen	Rodinal	
60195	Langenbruch	zusammenlegbare Camera	
60196	Collin	Camera	
60258	Fichtner	"	
60262	Möller	"	
"	"	Objectivverschluss	
60586	Schneider	Camera	
60765	Meyer	Stockstativ	
60776	Schaye	Magazincamera	
60807	Pötschke	plastische Photographie	
61089	Rosenmüller	Objectivverschluss	
61090	"	"	
61236	Moh	Glimmerplatten f. Photogr.	

Leim und andere Klebmittel.

57706	Heyne	Trockenverfahren für Leim	
59244	Eiseler	Dichtungsmittel	
60156	Pick	Caseïnkitt	
60251	Niemöller	Klebstoff aus Johannisbrot	
61703	Besele	Carragheenschleim	
63042	Saxl u. Oberländer	Celluloselauge	

Apparate.

51678	Stehlik	Centrifuge	
52327	Gehrke	Bestimmung des Wassergehaltes von Dampf	
55547	Brown u. Johnston	Trockenapparat	
56221	Propfe	Destillationsapparat	
56222	"	"	
56243	Raps	Quecksilber-Luftpumpe	
56246	Rabinsohn	Phosphorescenz-Apparat	
56406	Gutsch	Zink-Kupferelement	
56633	Hartmann & Braun	elektr. Wärmemesser	
56781	Chameroy	Laufgewichtswage	
56798	Zeitzer Eisengiess. u. Maschinenbau-Actiengesellschaft	Trockenapparat	
56827	Currie	Elementgefässe für galv. Batterie	
56833	Barth	Waage	
56865	Admiraal	Zeiger-Metallthermometer	
56887	Stehlik	Centrifuge	
56919	Traube u. Kattentidt	Tropfenzähler	
57085	Reckenzaun	Elektrodenplatte	

t.-o.	Name	Gegenstand	S.
198	Smidth & Co.	Trockenschacht	523
206	Kleemann	Trockenapparat	523
210	Salomon	"	523
316	Faure	galvan. Element	534
336	Zeller	Filtrirmittel	530
393	Weitenkampf	Gewinnung gelöster Stoffe	528
496	Heine	Schleudertrommel	525
511	Gebauer	Centrifuge	526
514	Schirp	Etagen-Trockenofen	522
577	Berent	Messvorrichtung	539
618	Fahrig	Isolirmasse	538
962	Breyer	Asbestfilter	529
015	Rohrbeck	Wärmeregler	532
021	Raps	Quecksilber-Luftpumpe	531
220	Zeitzer Eisengiess. u. Maschinenbau-Actiengesellschaft	Trockenapparat	524
272	v. d. Poppenburg	galvan. Element	535
274	Coad	Erregungsflüssigkeit für galv. Batterie	536
501	Langen u. Hundhausen	Kammerapparat	527
504	"	"	527
551	Jungnickel	Trockenelement	537
581	Prinz-Carlshütte Grauel, Hensel & Co.	Filter	528
652	Haubold jr.	Centrifuge	524
678	Lieberich	Filter	530
682	Schopper	Messen der Dehnbarkeit	541
699	Weigel	Filter	529
724	Dennert & Pape	Aneroid-Barometer	531
727	Blass	Behandeln fester Materialien mit heissen Gasen	541
750	Buffet	galvan. Element	536
829	Maschinenbau-Anstalt Humboldt	Auslauge- u. Löseapparat	527
915	Greiner	Kühlapparat	526
976	Gülcher	Elektroden thermoelektr. Elemente	538
977	de Méritens	galv. Doppelelement	534
982	Hartl	Differential-Dampfspannungsthermometer	533

Pat.-No.	Name	Gegenstand	S.
59693	Gülcher	Thermo-elektrische Säule	537
59719	Gehrke	Bestimmung des Wassergehaltes von Dampf	542
59742	v. d. Poppenburg	galvan. Element	535
59755	Weisser	Temperaturmelder	533
60207	Sappey	galvan. Batterie	536
60473	Röher	Bunsenbrenner	542
60588	Heckmann	Vacuum-Verdampfapparat	527
60617	Stockheim	Filter	530
60644	Heuser u. Raydt	"	529
60659	Flader	Filtrirapparat	530
60744	Halle'sche Maschinenfabrik und Eisengiesserei R. Riedel	Centrifuge	525
60750	Bornholdt u. Glatz	Vacuumpumpe	531
60848	Thranitz	Trockenelement	537
60860	Wensky	galvan. Element	535
60866	Maschinenbau-Actiengesellschaft vorm. Beck & Henkel	Eintrocknen von Blut	524
60868	Vogt	Trockenelement	537
60929	Haubold jr.	Centrifuge	525
60934	Merker	"	525
61120	Pape	Isolirmasse	538
61440	Wallstab	Schwimmervorrichtung	528
61498	Hagemann	Hahn	542
61530	Poudroux	galvan. Element	536
61620	Street u. Desruelles	Elektrodenmasse	538
61675	Jeanty	galvan. Element	536
61833	Zettler	Erregungsflüssigkeit für galvan. Batterien	536
61988	Marcus	Elektrodenanordnung	536
61997	Schütz	Aräometer f. Harn	540
62093	Rassmus u. Paasch	Titrirapparat	540
62210	Müthel	Zink-Kohlenelement	536
62560	Gallenkamp	Colorimeter	541

Carl Heymanns Verlag, Berlin W.

Repertorium

der

Technischen Journal-Litteratur

Jahrgang 1886 bis 1891.

Im Auftrag des Kaiserlichen Patentamtes herausgegeben

von

Dr. Rieth

Mitglied des Kaiserlichen Patentamtes.

Die Jahrgänge 1879 bis 1881 wurden von Professor **Kerl**, die Jahrgänge 1882 bis 1885 von Professor **Biedermann** herausgegeben.

Preis jeden Jahrgangs M. 15,—, bei postfreier Zusendung M. 15,30.

Verlag von **Friedr. Vieweg & Sohn** in **Braunschweig.**

(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Fresenius, Prof. Dr. C. Remigius, **Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse.** Für Anfänger und Geübtere bearbeitet. Mit einem Vorwort von Justus von Liebig. 15. neu bearbeit. und verbesserte Aufl. 2. unveränderter Abdruck. Mit Holzstichen und einer farbigen Tafel. gr. 8°. geh. M. 11.—.

— — — **Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse,** oder die Lehre von der Gewichtsbestimmung und Scheidung der in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufiger vorkommenden Körper in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen. Für Anfänger und Geübtere bearb. 6. vermehrte und verbesserte Aufl. Mit Holzstichen. gr. 8°. geh. 2 Bände. M. 30.—.

Graham-Otto's ausführliches Lehrbuch der Chemie. 5 Bände. Mit zahlreichen Holzstichen. gr. 8°. geh.

I. Band in 3 Abtheilungen: **Physikalische und theoretische Chemie,** von Dr. A. Horstmann, Dr. H. Landolt und Dr. A. Winkelmann. 3. gänzlich umgearb. Aufl. des in den früheren Auflagen von Buff, Kopp und Zamminer bearb. Werkes.
1. Abth.: Physikalische Lehren. Von Dr. A. Winkelmann. M. 13.—.
2. Abth.: Theoretische Chemie einschl. der Thermochemie. Von Dr. A. Horstmann. M. 13.—.

(Dritte Abtheilung in Vorbereitung.)

II. Band: **Anorganische Chemie.** Neu bearbeitet von Prof. Dr. A. Michaelis. 5. umgearbeitete Aufl. In 4 Abtheilungen. M. 110.—.

III. und IV. Band: **Organische Chemie.** 2. umgearbeitete und vermehrte Aufl. Von Prof. Dr Ernst v. Meyer. M. 41.—.

V. Band: **Organische Chemie.** Von Prof. Dr. E. v. Meyer und Prof. Dr. A. Weddige und Prof. H. v. Fehling. In 2 Abtheilungen. Herabgesetzter Preis M. 16.—.

Handbuch der chemischen Technologie. In Verbindung mit mehreren Gelehrten und Technikern herausgegeben von Dr. **P. A. Bolley** und Dr. **K. Birnbaum.** Fortgesetzt von Dr. **C. Engler.** 8 Bände, in mehrere Gruppen zerfallend. Mit Kupfertafeln und Holzstichen. gr. 8°. geh. Erschienen sind 8 Bände M. 266.80.
Neue Folge. 5 Bände M. 50.—.
Ausführliche Verzeichnisse hierüber auf Wunsch postfrei.

Muspratt's theoretische, praktische und analytische Chemie, in Anwendung auf Künste und Gewerbe. Encyklopädisches Handbuch der technischen Chemie von **F. Stohmann** und **Bruno Kerl.** 4. Auflage. 4°. geh. 8 Bände in Lieferungen à M. 1.20.
Erschienen ist:

I. Band in 32 Lieferungen. Mit 502 Holzstichen. geh. M. 38.40.
In Halbfranz gebunden. M. 41.—.
II. Band in 31 Lieferungen. Mit 614 Holzstichen. geh. M. 37.20.
In Halbfranz gebunden. M. 39.80.
III. Band in 31 Lieferungen. Mit 578 Holzstichen. geh. M. 37.20.
In Halbfranz gebunden. M. 39.80.
IV. Band. Lieferung 1 bis 15 M. 18.—.

Post, Prof. Dr. Jul., **Chemisch-technische Analyse.** Handbuch der analytischen Untersuchungen zur Beaufsichtigung des chemischen Grossbetriebes und zum Unterrichte. Unter Mitwirkung von L. Aubry, E. Borgmann, C. Deite, H. Drehschmidt, C. Engler, C. Heintzel, Chr. Heinzerling, A. Jena, G. Kraemer, A Ledebur, M. Liebig, C. J. Lintner, S. Marasse, F. Muck, M. Müller, E. Noelting, W. Olschewski, B. Rathke, O. Reinke, A. Schertel, H. Schwarz, C. Stünkel, P. Wagner, E. Weingärtner, A. Weinhold. Zweite verm. u. verb. Aufl. Mit zahlr. Holzschn. gr. 8°. geh. 1888—1891. Zwei Bände. M. 44.—.

Erster Band. Erste Lieferung. (Wasser und Wärme.) M. 3.50.
Zweite Lieferung. (Industrie der Kohlenwasserstoffe der Methanreihe und Fette.) M. 7.50.
Dritte Lieferung. Metalle und Metallsalze.) M. 6.50.
Vierte Lieferung. (Chemische Grossindustrie: Anorganische Säuren, Alkalisalze und Chlorkalk, Kunstdünger.) M. 5.50.

Zweiter Band. Erste Lieferung. (Kalk, Cement, Gyps, Thonwaaren, Glas.) M. 3.—.
Zweite Lieferung. (Stärke, Dextrin, Zucker, Gährungsgewerbe.) M. 9.—.
Dritte Lieferung. Schluss des Werkes. (Farbstoffe, Färberei, Gerberei, Leim, Explosiv- und Zündstoffe.) M. 9.—

Schwanert, Prof. Dr. Hugo, **Hülfsbuch zur Ausführung chemischer Arbeiten für Chemiker, Pharmaceuten und Mediciner.** Dritte umgearb Aufl. Mit 6 Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel. gr. 8°. geh. 1891. M. 8.—

Ausführliche Verzeichnisse stehen postfrei zu Diensten.

Standgläser
und Medicintropfgläser

mit
patentirter Tropf-Vorrichtung,
welche
absolut gleichmässige Tropfen
ergeben,
und **alle** bisher gebräuchlichen
Standgefässe
für Apotheken und Laboratorien, sowie
Mensuren
und verwandte Artikel

in sauberster Ausführung mit säurefesten Emailleschildern und Schrift liefern **aus eigener Malerei**

W. Limberg & Co.
Glasfabrik Gifhorn.

Magnesium in **Barren, Würfeln und Stäben** zur Entwässerung chemischer Flüssigkeiten, zur Walzbarmachung von Nickel, sowie zur Reinigung der Kupfer-, Stahl- u. Neusilberschmelze;

Magnesium-Pulver in feinster Körnung zu photographischen und Feuerwerkerei-Zwecken;

Magnesium-Band und -Draht zu Beleuchtungs- und Feuerwerkerei-Zwecken

liefert sofort jedes Quantum die

Aluminium- u. Magnesium-Fabrik Hemelingen bei Bremen.

Aelteste und renommirteste vielfach prämiirte

Dampfkesselfabrik

von **F. Schmidt**, Inh. E. Busch,
Halle a. S.

empfiehlt **Dampfkessel** aller Systeme, **Reservoire und Apparate** in allen Formen und Grössen genietet und geschweisst.

Specialität: Dextrin-Röst-Apparate.

A. Treffurth

Ilmenau i. Th., empfiehlt

Wissenschaftliche Glas-Instrumente u. -Apparate.

sowie Utensilien von Glas, Porzellan u. s. w. in bekannter, den weitgehendsten Anforderungen entsprechender Qualität.

Neue
Knochenkohle
in allen Qualitäten und Körnungen
Ia. feinst gemahlen
Beinschwarz
offeriren billigst
Neuschaefer & Funck
Magdeburg.

Beste Sorten
inländischen,
sowie
fremden
Braunstein – 95 %
in Stücken und ff. gemahlen
Fluss-
spath,
Kalkspath,
Feldspath etc.,
reinste Sorten,
in Stücken und ff. gemahlen
liefert billigst
A. C. Saacke, Hamburg
Mineralien-Im- und Export.

Sämmtliche
Glas-Instrumente und Apparate
für den Laboratoriums- und Fabrikgebrauch
aus sehr widerstandsfähigem Glase
empfehlen
Fritz Fischer & Röwer, Stützerbach, Thüringen
Glas-Instrumentenfabrik.
Preiscourante gratis und franco.

Haarmann & Reimer
Holzminden a. d. Weser.
SPECIALITÄTEN:
Vanillin, Heliotropin
Cumarin.

Wegelin & Hübner

Maschinenfabrik und Eisengiesserei

Halle a. Saale

liefern als Specialität seit 23 Jahren

Luftpumpen mit Ventilen oder **Schieber, letztere mit Vorrichtung für den Ausgleich der schädlichen Räume,** zum Comprimiren und Evacuiren etc. Einrichtungen zum Montejüren mit comprimirter Luft.

Eismaschinen, System Wegelin & Hübner, zur Eiserzeugung, zur Kühlung von Räumen und Flüssigkeiten für chemische Fabriken, Stearin-, Paraffinfabriken etc. etc.

Filterpressen mit und ohne perfecter Aussüssvorrichtung, für Filtration unter Luftabschluss, und mit Wärmvorrichtung. **Monsterfilterpressen.**

Dampfpumpen, Membranpumpen, Kugelventilpumpen in Eisen, Bronce oder Hartblei, für neutrale, saure und sonstige Flüssigkeiten für jede gewünschte Leistung.

Dampfmaschinen von 2 bis 150 HP. bewährter Systeme.

Grosse Wasserhaltungsmaschinen.

Hydraulische Pressen nebst Pumpwerken.

Montejus in Schmiedeeisen und Gusseisen.

Extractionsapparate.

Vacuum-Apparate.

Filterkästen für kaustische Lauge.

Ferner als Specialität:

Complette Einrichtungen von

Farbenfabriken,
Glycerinfabriken,
Superphosphatfabriken,
Harzdestillationen,
Paraffin- u. Ceresinfabriken,
Theerdestillation zur Gewinnung von Anthracen,
Extractions-Anlagen,

Kühl- und Eis-Anlagen.

Prospecte und Preislisten gratis.

Magnesit, roh und gebrannt,
Magnesitziegel, Chromerz,
Wolframerz, Bauxit
liefern
A. Prochaska & Co.
WIEN, IV.,
Waaggasse No. 8.

Rheinische
Kohlensäure-Industrie
(A.-G.)
in **Hönningen a. Rh.**
empfiehlt
alle Carbonate und Bicarbonate
von Kalium, Natrium u. Magnesia
besonders
Magnesia carbonica } Ph. G. III in allen Theilen absolut entsprechend.
Natrium bicarb. puriss. }

C. GERHARDT
Marquart's Lager chem. Utensilien.
Bonn am Rhein.
Glasbläserei zur Herstellung von Präcisions-Instrumenten.
Normalthermometer, feine chemische Thermometer und **Thermometer** nach Anschütz aus Normalglas (Jenaer-Glas), **Normalaræometer** für spec. Gewicht und **Aræometer** jeder Art, **Capillarimeter, Stalagmometer** und **Vaporimeter** nach Traube.
Mikroskopirlampen D. R. P. 42818, nach Kochs und Wolz, für Petroleum, für Gas und für Gas mit Glühkörper nach Auer von Welsbach.
Chemische Apparate. Physikalische Apparate. Chemikalien.
Illustrirte Preisliste auf Verlangen.

Dr. C. Otto & Comp.
Dahlhausen a. d. Ruhr.
Fabrik feuerfester Steine.
Prämiirt:
Düsseldorf 1880 (mit der silbernen Preismedaille).
Frankfurt a. M. 1881 (mit der silbernen Preismedaille).
Antwerpen 1885 (mit der goldenen Preismedaille).
Das Etablissement fertigt **feuerfeste Steine** für alle metallurgischen und chemischen Zwecke und übernimmt die **Anfertigung von Zeichnungen,** sowie den **Bau von Winderhitzern, Kaminen, Ofen-** und **Kessel-Anlagen.**
Insbesondere befasst sich das Etablissement seit Jahren mit der fix und fertigen Herstellung von
Koksöfen neuester Construction,
welche **mit oder ohne Gewinnung von Nebenproducten** ausgeführt werden und sich durch **solide Ausführung, gute Haltbarkeit, hohes Ausbringen** und **vorzügliches Product** auszeichnen.

F. Körner vorm. C. F. Paetz
Velpke in Braunschweig

liefert **Glasofensteine** (sog. Magdeburger) sowie für die chemische Industrie aus eigenen Brüchen, in bewährtem Sandsteinmaterial, welches der Hitze und Säure widersteht, auch der Theerkochung nicht bedarf, in Platten bis 3 m.

Chlor- und Brom-Entwickler.

Säurefeste Kasten und Brunnenbehälter

Platten für Chlorkalkkammern und Salzsäurethürme

Canäle für Salzsäure-Condensation und Rinnen.

Ausziehbare Leitern

für **Büreau und Haus** sowie **Feuerwehren**, in jeder Höhe sprossenweise verstellbar von 1—25 m.

M. Bithorn
Berlin N.
Lieferant für den Kaiserl. Hof und vieler Behörden.

Preisliste gratis u. franko. — 15 Medaillen.

Unfallverhütungs-Vorschriften

für die chemische Industrie, für Mineralwasserfabriken
auf Blech gedruckt u. wetterfest
35/50 cm pro Stück 2 M.
Liste mit 200 versch. Texten gratis und franko.

Arno Weisse,
Adlershof bei Berlin.

6 Ehrendiplome. 6 Ehrendiplome.

Chamottefabriken
der
Handelsgesellschaft C. KULMIZ

Stammfabrik **Saarau** (Preuss. Schlesien) **Gegründet 1850.**

Filialfabrik **Halbstadt** (Nord-Böhmen, Grenzstation) **Eröffnet 1889.**

Auf zahlreichen Ausstellungen prämiirt.

Feuerfeste Produkte jeglicher Art, hoch**basische** Chamottesteine, **Dinas**steine, **Retorten,** Muffeln, **säurefeste** Steine. **Platten** für **Feinkiesöfen** (nach Malétras, Perret, Delplace), **Herdsteine** und **Falzplatten,** besonders dicht und chemisch widerstandsfähig, für Sulfatöfen und Calciniröfen jeder Gattung. Vollständige Zustellung nach gegebenen oder eigenen Zeichnungen sämmtlicher **Ofen-** und **Feuerungs-Anlagen,** complet ausgeführt zur Inbetriebsetzung, wie: **Retorten-**Oefen, **Kalk-**Oefen, **Glas-**Oefen und Ofen-Anlagen **für die chemische Industrie. Aufbau runder** Schornsteinsäulen aus Radial-Formziegeln. Chamottemörtel, Dinaskitt.

Jährliche **Leistungsfähigkeit:** 60 Millionen Kilo geformte und gebrannte Chamottewaaren.

Verladung auf eigenen **Bahn**geleisen in Saarau und Halbstadt oder **zu Wa**ab Breslau, Stettin oder Hamburg.

Correspondenz deutsch, englisch, spanisch, italienisch, französisch.

Begründet 1862.

Fabrik-Marke.

Telegramm-Adresse: „Schwanitzgummi."

Actiengesellschaft

für Fabrikation technischer Gummiwaaren

C. SCHWANITZ & Co.

Berlin, N. Müllerstr. 171a/172

am Bahnhof Wedding

liefert als **Specialität** sämmtliche zur **chemischen Industrie** gehörende **Weich-** und **Hartgummiwaaren**

als

Schläuche, Pfropfen, Dichtungsmaterialien, Handschuhe, Fingerlinge, Hartgummiröhren, Hartgummihähne etc.

Ferner

Guttapercha-Eimer, Trichter u. dergl.

Erste Fabrik Deutschlands von Gummitreibriemen nach amerikanischer Methode.

14 erste Preise, goldene u. silberne Medaillen.

Preislisten und Muster gratis und franko.

Dr. ROBERT MUENCKE.

Luisenstr. 58. **BERLIN NW.** Luisenstr. 58.

Fabrik und Lager

chemischer Apparate und Geräthschaften.

Normal-Instrumente: Aräometer und Thermometer.

Vollständige Einrichtungen und Ergänzungen chem. Laboratorien.

Bakteriologische Apparate. Bodenkundl. Apparate.

Mikroskopische Utensilien. Gasanalytische Apparate.

Stative. Oefen. Gaslampen. Trockenkästen. Wasser-Luftpumpen. Hochdruck-Digestoren. Wasserstrahlgebläse.

Analytische Waagen.

Lager von Glasgefässen für naturwissenschaftliche Museen und Sammlungen.

Ausführliche illustrirte Preis-Verzeichnisse gratis und franco.

C. SCHLICKEYSEN BERLIN
MASCHINEN FÜR
ZIEGEL RÖHREN TORF
TIEGEL TÖPFER KOHLE
CHAMOTTE THONWAAREN

Gebrüder Krause

Fett- und Oelfabrik, Harz- und Theerdestillation, Mineralölraffinerie

Wittenberge.

Prämiirt Wien. Weltausstellung 1873, Magdeburg 1880 und anderen Ausstellungen.

offeriren zu billigsten Preisen in allerbester Qualität:

Asphaltöl, Asphaltlack, Baumöl, Brennöl, Brillantöl, Buchen-Theer, Cylinderöle, Caucasine I und II (russ. Mineralöl), Carbolineum, hell und dunkel, Carbolinfarben, streichfertig, Centrifugenöl, Dachlack, schwarz und roth, Dämpföl, Degras, Dynamoöl, Eisenlack, schwarz und roth, Fasermastix, Frictionsfett, Fahrradöl, Gasmotorenöl, Gewehröl, Graphitschmiere, Huffett, Holztheer, Holzcement, Harz und Harzöle, Imprägniröle, Kiefern-Raupenleim, Knochenöl, Kammfett, Kammräderschmiere, Lederöl und Lederfett, Lorenöl, Leinöl und Leinölfirniss, Maschinenöle aller Art, Mischöle, gelb Maschinenfett I consistent, Mineralöle, Maschinentalg, Nähmaschinenöl, Normalöl, Naphtalinöl, Olein blond und mineralölfrei, Paraffinöle, Putzöle, Reichstest Petroleum u. Sicherheits-Leuchtöl „Non plus ultra", Rüböl, Ricinusöl, Robbenthran, Rostschutzmittel „Protectolin", Saturiungsöl, Spindelöle, Separatorenöl, Seilschmiere, Schmieröl für alle Betriebe, Schiffspech, Schmälze, Steinkohlentheer, Vaselinöle, Vaseline in Fässern und Blechdosen, Wagenfett, allerbestes, Schwimmfett, blau und gelb in grossen und kleinen Fässern, Blecheimern und Kistchen, flüssige Wagenschmiere, Waggonöle, Wollfett, hell u. dunkel, Wollöle, Walzenschmiere, Wachs, Pflanzenwachs, Erdwachs (Ozecorit) und Bienenwachs.

Desinfectionsmittel aller Art.

Alsing-Trommel-Mühlen

zum Feinmahlen von Chemikalien, Farben, Glasuren, Sand, Quarz etc., bei welcher eine Berührung des Mahlgutes mit Eisen oder sonstigen Metallen vollständig ausgeschlossen ist, mithin auch eine Verunreinigung desselben nicht stattfinden kann, ferner **dänische Quarz-Kugelsteine für Trommel-Mühlen** liefert in anerkannter Güte billig

A. Dinse

Maschinenfabrik, Berlin N. Müllerstrasse 150 b.

Mit Säure extrahirte

Blutkohle

in drei Qualitäten mit bis zu 90% Kohlenstoff, bestes Entfärbungsmittel, empfiehlt

H. Flemming, Kalk b. Köln.

VON PONCET GLASHÜTTEN-WERKE

Berlin SO., Köpnickerstr. 54.

Fabrik und Lager

aller Glasgefässe u. Apparate

für chemisch-pharmaceutische u. a. technische Zwecke.

Atelier für Emaille-Schriftmalerei

empfehlen sich zur Lieferung von Standgefässen u. Apparaten, zur Einrichtung von Laboratorien, sowie Gefässe zur Verpackung von Chemikalien, Parfümerien etc.

Braunstein

und

Flussspath

empfiehlt in allen Sorten billigst

Christoph Gottlob Foerster

Ilmenau (Thüringen).

E. Sachsse & Co.

LEIPZIG

Fabrik garantirt reiner

Aetherischer Oele

und Essenzen.

Muster und Preislisten gratis.

Chem. Tinten in Pulverform, sofort löslich, gleich zu benutzen. — Dauerhafte, unauslöschliche, nie bleichende

Eisen-Gallustinte,

von **Dr. PITSCHKE,** Chemiker in BONN.

vom Kaiserl. General-Postamt durch Verfügung empfohlen. Probepäckchen à 1 Liter 80 Pfg. Amtlich geprüfte Normaltinte für Tintenklasse I. à Liter 1 Mark. à Kilogr. 14 Mark. Alle Sorten feinster farb. Tinten nach Wahl der Farbe à 1/2 Liter 1 Mark. Versend. unter Nachn. oder vorh. Einsend. Preis-Cour. u. Prosp. frei. Wiederverk. Rab.

Hochofen, Giessereien, Walz-, Stahl-, Emaillirw

und

Constructionswerkstätten

DE DIETRICH & CIE.

NIEDERBRONN

(ELSASS).

SPECIALITÄT:

Sämmtliche in der chem. Industrie (Laboratorien, Färbereien, Apotheken) **gebräuchlichen Apparate aus rohem und emaillirtem Eisenguss**, als: *Kufen*, *Wannen* und *Kessel* (emaillirt, bis 1100 Liter Inhalt), *Abdampfschalen*, *Destillirblasen*, *Calcinirgefässe*, *Doppelkessel* mit Dampf-, Wasser- und Oelbadheizung, *Montejus*, *emaillirte Röhren* zur Leitung von säurehaltigen Flüssigkeiten, Mineral- und Quellwasser; ferner die bekannten in den Anilinfarben verwendeten **Autoclaven** bis zu den grössten Dimensionen, garantirt und amtlich geprüft bis auf 100 Atm. Druck und darüber, mit oder ohne Email-Einsätzen, nebst allen Nebenapparaten, fertig zum Betriebe.

Ferner noch sämmtliche gangbaren emaillirten Blech-Utensilien als: **Trockenbleche**, **Eimer**, **Schöpfer** etc. etc.

Nur beste Materialien werden verwendet: Emaille für chemische Apparate und Kochgeschirr äusserst säurebeständig und metallfrei.

Ueber tausend Autoclaven an die renomm. Fabriken des In- u. Auslandes geliefert.

Höchste Auszeichnung überall, wo ausgestellt wurde.

Werke

zu

Niederbronn, Jägerthal, Rauschendwasser, Zinsweiler, Merzweiler, Mutterhausen, Reichshofen und Luneville.

Gegründet 1685.

CENTRIFUGEN

für die Zwecke der gesammten chemischen Industrie fertigen als Specialität

GEBRÜDER HEINE in VIERSEN, Rheinprovinz.

J. P. SCHMIDT
Civilingenieur
vermittelt
PATENTE
aller Länder
Marken- &
Gebrauchsmusterschutz
BERLIN N.W. Charité-Str. 6, a. Karlsplatz.

Vertretung bei Nichtigkeits-Prozessen.
Patent-Verwerthung.

Lieferung von Radialsteinen für

Dampfschornsteine
erbaut u. reparirt
Einmauerung der
Dampf-
kessel.

Munscheid & Jeenicke
Dortmund, Westfalen.

Special-
techniker
f. d. Ziegel-, Kalk-, Cement- u. Thonwaaren-Industrie.
Vierjährige Praxis. Vorz. Empfehlungen.

Ringöfen neuester Construction.

Mineralien

zum Verarbeiten in chemischen Laboratorien und für technische Zwecke, sowie einzelne zuverlässig bestimmte Exemplare und systematisch geordnete Sammlungen von Mineralien, Gesteinen, Petrefacten, Krystallmodellen und Dünnschliffen von Gesteinen und Fossilien liefert

Dr. F. Krantz
Rheinisches Mineralien-Contor, BONN a./Rhein.
Geschäftsgründung 1833.
Preislisten stehen auf Wunsch portofrei zu Diensten.

J. C. Lindner & Merz
Erste Oesterr. Fett-Extraction
BRÜNN
liefern anerkannt beste

Fett-Extractions-Apparate
Patent Merz.

Vollständige Anlagen zur Verwerthung
fetthaltiger Abfälle.

Special-Anlagen zur Fettgewinnung
aus Abwässern der
Tuchwalken und Wollwäschereien.

Special-Geschäft für runden

Dampfschornsteinbau

Specialität.

Nürnberg 1882.

aus radialen **Formsteinen** unter **dauernder Garantie** für die Stabilität bei allen Witterungsverhältnissen.

Ohne Gerüst.

Augsburg 1886.

Einmauerung von Dampfkesseln jeden Systems

sowie Ausführung aller

Rauchverzehrenden Feuerungs-Anlagen.

Reparaturen

(Ausbessern, Erhöhen, Binden) etc. von alten Schornsteinen ohne Betriebsstörung und ohne besondere Kosten für Rüstung.

Lieferung und Aufstellung von

Blitzableitern

neuester Konstruktion System Houzer, unter mehrjähriger Garantie für deren Leitungsfähigkeit.

Grosses Lager feuerfester Chamottesteine.

Jos. Houzer, Nürnberg

Findelwiesenstrasse 7, Ecke der Scheurlstrasse.

Zeichnungen, Kostenanschläge, sowie **Referenzen** über ausgeführte Arbeiten (In- und Ausland) stehen auf Wunsch jederzeit zu Diensten.

Gedruckt bei Julius Sittenfeld in Berlin W.